

H. Borik

1968

Zur Analyse der Gitter-Absorptions-
spektren zweiatomiger Ionenkristalle

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Horst Borik

aus

Kamnitz

Juli 1968

Die Analyse der Gitter-Abstände
speziell zweifelsfrei festgestellt

Die Gitter-Abstände sind

und

Ergebnisse der Messungen

Die Gitter-Abstände sind

Die Gitter-Abstände sind

Die Gitter-Abstände sind



Verschiedene

Arten

von

Arten

1911

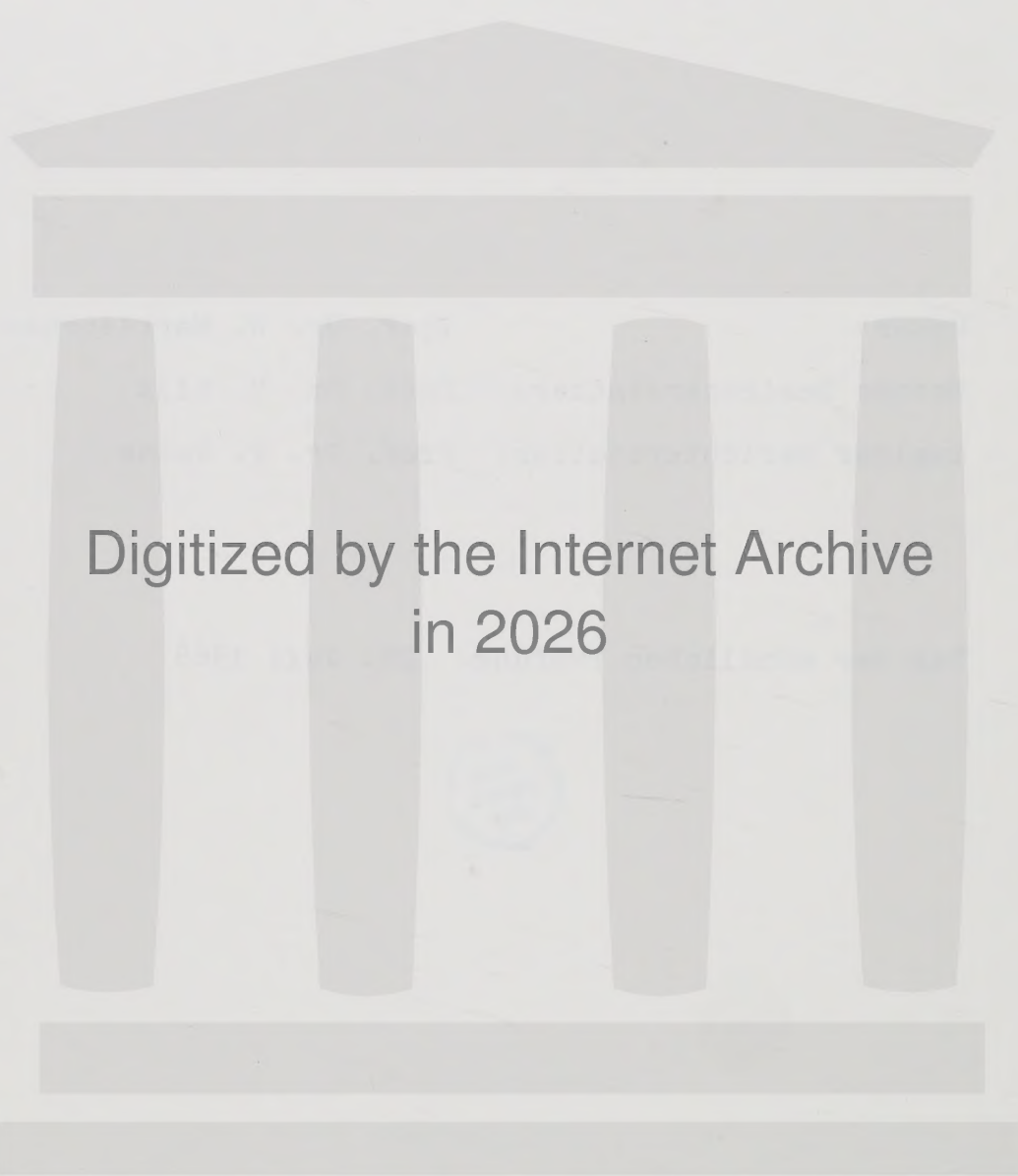
Gedruckt mit der Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main.

Dekan: Prof. Dr. W. Martienssen

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bilz

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. P. Fulde

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545303_0032

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	2
2. Infrarotabsorption idealer Kristalle durch Zwei- und Drei-Phononenprozesse	14
3. Nicht-lineares Dipolmoment und Anharmonizität eines zweiatomigen Ionenkristalls	15
4. Die Konkurrenz zwischen anharmonischer Dämpfung und nicht-linearem Dipolmoment in der Zwei- phononenabsorption	27
5. Berechnung der Infrarotspektren zweiatomiger Ionenkristalle	39
6. Analyse der Infrarotspektren von Ga As und MgO bei fester Temperatur	46
7. Zusammenfassung	51
8. Anhang Die Matrixelemente des nicht-linearen Dipolmoments und der kubischen Anhar- monizität	52
9. Literaturverzeichnis	53
10. Figurenerklärung	56

1. Einleitung

Die Entwicklung der Gitterdynamik auf der Basis von Modellen hat es ermöglicht, das harmonische Verhalten einfacher Kristalle quantitativ zu beschreiben.

Andrerseits ist die Theorie der Wechselwirkung der Gitterschwingungen mit einem äußeren Strahlungsfeld durch die Anwendung der Vielteilchen-Störungstheorie auf das Phononenfeld zu einem gewissen Abschluß gelangt (Wehner (1966)).

Das Verständnis der Infrarotspektren von Kristallen ist damit zwar prinzipiell geklärt, jedoch sind zwei verschiedene Arten von Prozessen, die in einem Spektrum miteinander vermischt auftreten, voneinander zu trennen, nämlich die direkte Ankopplung des Strahlungsfeldes an die Normalschwingungen des Kristalls über Dipolmomente und der spontane Zerfall der inkohärent durch das Licht- über den Dispersionsoszillator als Zwischenzustand- angeregten Mehrphononenzustände.

Ohne die erste Art von Prozessen ist das Spektrum dargestellt als verbreiterte "Resonanzlinie", deren Dämpfungsfunktion von der Dispersion der kombinierten Eigenschwingungen abhängt.

Aus der Analyse dieser Dämpfungsfunktion lassen sich aus einem gemessenen Spektrum Rückschlüsse auf die Verteilung der Gitterschwingungen ziehen (Bilz, Genzel und Happ (1960)).

Für ideale Ionenkristalle spielt der anharmonische Dämpfungsprozess die dominierende Rolle. In den Spektren der schwachpolaren Kristalle dagegen macht sich der Einfluss der kovalen-

ten Bindung auf das Ansteigen der ungedämpften Seitenbande bemerkbar. Das läßt auf eine bevorzugte Mehrphononenanregung über nichtlineare Dipolmomente schließen (Keating und Rupprecht (1965) und Geick (1965)).

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen besteht darin, dieses Phänomen im Rahmen eines Polarisierbarkeitsmodells der Ionen näher zu untersuchen und auf die konkrete Berechnung gemessener Gitterspektren anzuwenden.

2. Infrarotabsorption idealer Kristalle durch Zwei- und Drei-Phononenprozesse

Die Gitterschwingungen eines Kristalls stellen ein Wellenfeld dar, dessen Einteilchenzustände durch $3N$ Normalschwingungen, den Phononen, realisiert sind (N ist die Anzahl der Gitterbausteine). Diese können infolge ihrer anharmonischen Wechselwirkung in andere Zustände gestreut werden. Das Phononenfeld unterliegt der Bosestatistik und ist über seine Wechselwirkung nicht teilchenzahlerhaltend. Der Einfluß der anharmonischen Wechselwirkung wird direkt beobachtet bei der Absorption von Licht. Hier ist ein anharmonischer Dämpfungsmechanismus Ursache für das Auftreten der Oszillator-Seitenbanden, über deren Analyse eine Theorie der dielektrischen Suszeptibilität Aufschluß gibt.

Der rein harmonische Kristall kann unter dem Einfluß eines äußeren Strahlungsfeldes aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung Licht folgendermaßen absorbieren:

- a) Über den direkten Ein-Phononenprozeß, der zu einer scharfen Linie in der ultraroten Eigenfrequenz führt; die Kopplung an das Feld erfolgt hier über das Dipolmoment der Einteilchenanregung $M_A \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$.
- b) Daneben kann das Feld auch an mehrere Oszillatoren zugleich ankoppeln, wenn deren Summen- oder Differenzfrequenz die

Erregerfrequenz des Feldes ergibt und ihre Impulse sich zu null oder einem äquivalenten Gitterimpuls addieren (Dipolnäherung). Die koppelnden Momente sind hier die nicht-linearen Dipolmomente $M_2(q_{j_1} q_{j_2})$, $M_3(q_{j_1} q_{j_2} q_{j_3})$, ..., die zu einer quasikontinuierlichen Absorption Anlaß geben (Burstein, Oberly und Plyler (1948), Born und Huang (1954) sowie Lax und Burstein (1955)).

Das Auftreten einer breiten strukturierten Oszillator-Seitenbande bei Alkali-Halogeniden wurde bereits in frühen Untersuchungen von der Born'schen Schule als anharmonisches Dämpfungsphänomen ausgelegt (Blackmann (1933), Born und Blackmann (1933) sowie Barnes, Brattain und Seitz (1935)).

Die quantitative störungstheoretische Behandlung der anharmonischen Wechselwirkung wurde von Born begonnen (Born und Huang (1954)) und in der Folgezeit von verschiedenen Autoren weitergeführt (Szigeti (1959), Vinogradov (1961 und 1962), Wallis und Maradudin (1962), Cowley (1963) und Wehner (1966)).

Die Technik, mit der man derartige Vielteilchenprobleme heutzutage behandelt, ist die einer allgemeinen Störungstheorie der Vielteilchensysteme. Sie läßt sich gleichermaßen auf Bosonen- und Fermionensysteme mit schwacher Wechselwirkung - bei endlicher Temperatur - erfolgreich anwenden (Thouless (1961), Pines (1962) und Abrikosov et al. (1963)).

Der Fortschritt, den man durch Anwendung dieser feldtheore-

tischen Methoden gewinnt, besteht in der Aufsummierung ganzer Mannigfaltigkeiten von Prozessen, die so zu Ausdrücken frequenzabhängiger Dämpfung der Linteilchen-Anregungszustände führen. Das Musterbeispiel hierfür ist der oben erwähnte Dispersionsoszillator mit seinen Mehrphononen-Dämpfungsbanden.

Die Anwendung der Vielteilchen-Störungstheorie auf das Phononenfeld ist dargelegt bei Wehner (1966), auf dessen Darstellung im folgenden Bezug genommen wird.

Absorption und Dispersion des Kristalls werden beschrieben mit Hilfe der dielektrischen Suszeptibilität χ als linearer Reaktion auf die Störung des äußeren elektrischen Feldes der Frequenz ω

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{i}{\hbar V} \int_0^\infty \Theta(t) \langle [M_\alpha(t), M_\beta(0)] \rangle e^{i(\omega + i\epsilon)t} dt,$$

wobei das koppelnde Moment $M_\alpha(t)$ (Operator im Heisenbergbild) das zeitabhängige elektrische Dipolmoment des Kristalls darstellt, welches nach komplexen Normalkoordinaten des Kristalls entwickelt werden kann. Der Vorzug der obigen Formulierung besteht in einer a priori-Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung, die nach Zubarev (1960) durch geeignete thermische Mittelung

$$\langle \dots \rangle = \text{Spur}(e^{-H/kT} \dots) / \text{Spur}(e^{-H/kT})$$

durchzuführen ist.

Die Sprungfunktion $G(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t > 0 \end{cases}$ garantiert, daß die Reaktion des Systems nur von abklingenden Zuständen (angeregt von der äußeren Störung) herrührt.

Aus den Vertauschungsrelationen der Phonon-Feldoperatoren und einer nach Teilchenkorrelationen ordnenden Funktionalmethode gelangt Wehner (1966) zu folgendem Ausdruck der dielektrischen Suszeptibilität: (Wir vereinbaren, daß j, j' als Indices den Zuständen $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ j & j' \end{pmatrix}$ entsprechen.)

$$\begin{aligned}
 -\chi_{\alpha\beta}(\omega) = & \sum_{j, j'} \tilde{M}_{\alpha} \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} | \omega \rangle \tilde{M}_{\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ j' \end{pmatrix} | \omega \rangle G_{jj'}^{\text{ret}}(\omega) + \\
 & + 2! \sum_{\substack{q_1, q_2 \\ j_1, j_2}} M_{\alpha} \begin{pmatrix} q_1 - q_2 \\ j_1, j_2 \end{pmatrix} M_{\beta} \begin{pmatrix} -q_1, q_2 \\ j_1, j_2 \end{pmatrix} q_{2\omega} \begin{pmatrix} q_1 - q_2 \\ j_1, j_2 \end{pmatrix} + \\
 & + 3! \sum_{\substack{q_1, q_2, q_3 \\ j_1, j_2, j_3}} M_{\alpha} \begin{pmatrix} q_1, q_2, q_3 \\ j_1, j_2, j_3 \end{pmatrix} M_{\beta} \begin{pmatrix} -q_1 - q_2 - q_3 \\ j_1, j_2, j_3 \end{pmatrix} q_{3\omega} \begin{pmatrix} q_1, q_2, q_3 \\ j_1, j_2, j_3 \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

mit den temperaturabhängigen Zwei- und Drei-Phonon-Propagatoren

$$\begin{aligned}
 q_{2\omega} \begin{pmatrix} q_1 - q_2 \\ j_1, j_2 \end{pmatrix} = & \sum_{\pm} \frac{2(\omega_1 \pm \omega_2) \left[(n_2 + \frac{1}{2}) \pm (n_1 + \frac{1}{2}) \right]}{(\omega_1 \pm \omega_2)^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} \times (n_3 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) \\
 q_{3\omega} \begin{pmatrix} q_1, q_2, q_3 \\ j_1, j_2, j_3 \end{pmatrix} = & \sum_{\pm} (2\mp 1) \frac{2(\omega_1 + \omega_2 \pm \omega_3) \left[(n_1 + 1)(n_2 + 1)(n_3 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) - n_1 n_2 \right]}{(\omega_1 + \omega_2 \pm \omega_3)^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} \\
 \omega_i = & \omega \begin{pmatrix} q_i \\ j_i \end{pmatrix} \quad n_i = \left[e^{\omega_i/kT} - 1 \right]^{-1}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

und den Entwicklungskoeffizienten des Dipolmoments, die aus der Reihenentwicklung

$$M_{\alpha} = \sqrt{\hbar V} \left\{ \sum_j M_{\alpha} \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} A \begin{pmatrix} q \\ j \end{pmatrix} + \sum_{\substack{q_1, q_2 \\ j_1, j_2}} M_{\alpha} \begin{pmatrix} q_1 - q_2 \\ j_1, j_2 \end{pmatrix} A \begin{pmatrix} q \\ j_1 \end{pmatrix} A \begin{pmatrix} q \\ j_2 \end{pmatrix} + \dots \right\} \tag{2.4}$$

zu entnehmen sind.

Die retardierte Einteilchen-Greenfunktion zum Impuls null

$G_{jj'}^{\text{ret}}(\omega)$ ist als Lösung der Dysongleichung

$$G_{jj'}^{\text{ret}}(\omega) = g_{jj'}(\omega) + \sum_{j''} g_{jj''} \Pi_{jj''}^{(\omega)} G_{j''j'}^{\text{ret}}(\omega) \quad \text{mit} \quad g_{jj'}^{(\omega)} = \frac{2\omega_j}{\omega_j^2 - (\omega + i\epsilon)^2} \delta_{jj'} \quad (2.5)$$

zu gewinnen. Der hierin auftretende Selbstenergie-Operator

$\Pi_{jj'}$ beinhaltet physikalisch die Wechselwirkung des durch Strahlung angeregten Dispersionsphonons $\begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$ mit dem ihm umgebenden "Phononengas": danach zerfällt es virtuell (kurzzeitig) in Zwei-, Drei- oder Mehrphononen-Zwischenzustände und rekombiniert wieder daraus. Das Matrixelement des Realteils von $\Pi_{jj'}$ entspricht der Energieverschiebung, mit der die Energie des Einphonon-Zustandes durch die Wechselwirkung insgesamt renormiert wird. Der Imaginärteil $-\Gamma_{jj'}^{(\omega)}$ führt zu einer frequenzabhängigen Dämpfung (mittlere Lebensdauer) dieses Zustandes.

Wir symbolisieren den renormierten Einphonon-Zustand mit einer Doppellinie, denjenigen des ungestörten (harmonischen) mit einer einfachen. Dann ist beispielsweise das kubisch anharmonisch wechselwirkende Dispersions-Phonon mit dem Selbstenergie-Operator

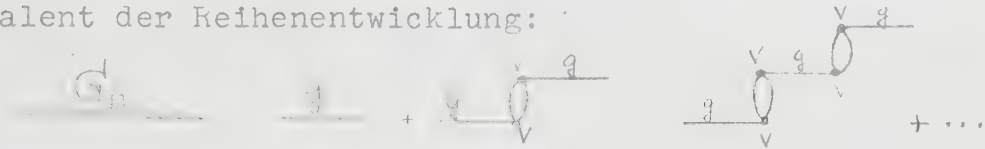
$$\Pi_{jj'}^{(2)}(\omega) = 3 \cdot 3! \sum_{j_1 j_2} \frac{1}{q} V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} g_{2\omega} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q & q & 0 \\ j_1 & j_2 & j' \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

beschrieben, der sich bilinear aus den Matrixelementen der kubisch-anharmonischen Wechselwirkung

$$V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{3! \hbar} \sum_{\alpha \beta \gamma} \Phi_{\alpha \beta \gamma} \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 \\ \alpha & \alpha_1 & \alpha_2 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha_1} \omega(q_1)}} e_{\alpha}(\alpha_1 | 0_j) \times \\ \times \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha_2} \omega(q_2)}} e_{\beta}(\alpha_2 | q_{j_1}) \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\alpha_3} \omega(q_3)}} e_{\gamma}(\alpha_3 | q_{j_2}) \times$$

aufbaut.

Die Dysongleichung mit diesem Massenoperator ist dann äquivalent der Reihenentwicklung:



Eine näherungsweise Lösung von Gl. (2.5), die zu einem geschlossenen analytischen Ausdruck führt, besteht darin, die Nebendiagonalelemente des komplexen Selbstenergieoperators

$\Pi_{jj'}(j+j')$ zunächst einmal zu vernachlässigen

$$G_{jj}^{(1)}(\omega) = \frac{2\omega(\omega_0)}{(\omega+i\varepsilon)^2 - \omega^2(\omega_0) - 2\omega(\omega_0)[\Delta_{jj}(\omega) - i\Gamma_{jj}(\omega)]} \quad (2.8)$$

Falls man ein Infrarotspektrum nicht in der Resonanz selbst quantitativ beschreiben will, so stellt $G_{jj}^{(1)}$ für den restlichen Teil des Spektrums eine angemessene Näherung dar. Berücksichtigt man nämlich einen Teil der Prozesse, die in den Nebendiagonalelementen von $\Pi_{jj'}^{(\omega)}$ enthalten sind, so erhält man nach Wehner (1966) einen Korrekturterm, der proportional ist zur vorherigen Approximation $G_{jj}^{(1)}(\omega)$. Daraus folgt, daß die Korrektur wichtig wird bei solchen Frequenzen, bei denen $G_{jj}^{(1)}(\omega)$ hohe Werte annimmt. Dies ist vor allem in der Resonanz der Fall und ferner bei hohen Maxima der Seitenbande.

Der gesamte Selbstenergieoperator wird in der Störungstheorie als Reihenentwicklung nach Vielteilchenkorrelationen dargestellt:

$$\Pi_{jj'}(\omega) = 3 \times 3! \sum_{\substack{q_1, q_2 \\ j_1, j_2}} V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} g_{2\omega} \begin{pmatrix} q_1 & q_2 \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q_1 & -q_2 \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} + \quad (2.9)$$

$$+ 4 \times 4! \sum_{\substack{q_1, q_2, q_3 \\ j_1, j_2, j_3}} V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} g_{3\omega} \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} + \dots$$

+ Terme, die nur zum Realteil beitragen.

Die Modifikation des Ausdrucks für das lineare Dipolmoment

$$\tilde{M}_\alpha \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} | \omega = M_\alpha \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} + 3! \sum_{\substack{q \\ j_1, j_2}} M_\alpha \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} g_{2\omega} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q & q & 0 \\ j_1 & j_2 & j \end{pmatrix} + \quad (2.10)$$

$$+ 4! \sum_{\substack{q_1, q_2, q_3 \\ j_1, j_2, j_3}} M_\alpha \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} g_{3\omega} \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} + \dots$$

als komplexe Funktion der Frequenz berücksichtigt die Renormierung durch Zerfallsprozesse des Dispersionsphonons in zwei oder mehrere Gitterphononen und deren anschließende Rekombination in ein Lichtquant. Man kann sie auch als Interferenzterme zwischen den direkten Prozessen "Lichtquant - Einphononanregung - Lichtquant"



und "Lichtquant - Zweiphononanregung - Lichtquant"



etc. interpretieren. Eine andere Ausdrucksweise besagt, daß diese Interferenzterme zu einer Renormierung der effektiven Ladung, die in $M \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$ als Faktor enthalten ist, führt. Die Suszeptibilität χ ist damit konsequent als quadratische Form in den Kopplungsmomenten $\tilde{M}_\alpha \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$, $M_\alpha \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix}$, ... etc., jedoch nur scheinbar linear in den Propagatoren $g_{m,\omega}$ formuliert.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist bei zweiatomigen Ionenkristallen jedes nichtlineare Dipolmoment näherungsweise dem Matrixelement der entsprechenden Anharmonizität proportional:

$$M \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} / V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \text{Const.} \quad (\text{reell})$$

$$M \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} / V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} = \text{Const.} \quad (\text{reell}).$$

Führen wir zunächst formal die für Zwei- und Dreiphononenprozesse charakteristischen Frequenzen

$$\omega_2^* = 3 M \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} / M \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

$$\omega_3^* = 4 M \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} / M \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

ein und zerlegen den Selbstenergieoperator in einen Zwei- und einen Dreiphononen-Anteil:

$$\Pi_{jj}^{(2)}(\omega) = 3 \times 3! \sum_{\substack{q \\ j_1 j_2}} V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} g_{2\omega} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q & q & 0 \\ j_1 & j_2 & j \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$\Pi_{jj}^{(3)}(\omega) = 4 \times 4! \sum_{\substack{q_1 q_2 q_3 \\ j_1 j_2 j_3}} V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} g_{3\omega} \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q_1 & -q_2 & -q_3 & 0 \\ j_1 & j_2 & j_3 & j \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

so gelten folgende Identitäten:

$$3! \sum_{\substack{q \\ j_1 j_2}} \frac{M \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix}}{M \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}} g_{2\omega} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q & q & 0 \\ j_1 & j_2 & j \end{pmatrix} = \frac{1}{\omega_2^*} \Pi_{jj}^{(2)}(\omega) \quad (2.15)$$

$$+ 4! \sum_{\substack{q_1 q_2 q_3 \\ j_1 j_2 j_3}} \frac{M \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix}}{M \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}} g_{3\omega} \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} -q_1 & -q_2 & -q_3 & 0 \\ j_1 & j_2 & j_3 & j \end{pmatrix} = \frac{1}{\omega_3^*} \Pi_{jj}^{(3)}(\omega).$$

Das renormierte Dipolmoment 1. Ordnung kann daher folgendermaßen geschrieben werden:

$$\tilde{M}(\overset{0}{j}|\omega) = M_j \left[1 + \frac{1}{\omega_2^*} \Pi_{jj}^{(2)}(\omega) + \frac{1}{\omega_3^*} \Pi_{jj}^{(3)}(\omega) \right] \quad (2.17)$$

oder

$$\left. \begin{aligned} \tilde{M}'_j(\omega) &= \text{Re } \tilde{M} = M_j \left[1 + \frac{\Delta_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} + \frac{\Delta_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right] \\ \tilde{M}''_j(\omega) &= \text{Im } \tilde{M} = M_j \left[-\frac{\Gamma_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} - \frac{\Gamma_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right] \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} (2.17a) \\ (2.17b) \end{aligned}$$

Es ist zu bilden: $-\chi'' = \text{Im} \left\{ \left(\tilde{M}(\overset{0}{j}|\omega) \right)^2 G_{jj}^{(1)}(\omega) + \sum_{\substack{q_1, q_2 \\ j_1, j_2}} |M(\overset{q}{j_1 j_2})|^2 g_{2\omega}(\overset{q}{j_1 j_2}) + \sum_{\substack{q_1, q_2, q_3 \\ j_1, j_2, j_3}} |M(\overset{q}{j_1 j_2 j_3})|^2 g_{3\omega}(\overset{q}{j_1 j_2 j_3}) \right\}$ (2.18)

mit
$$\left[\tilde{M}(\overset{0}{j}|\omega) \right]^2 = \left(\tilde{M}'_j{}^2 - \tilde{M}''_j{}^2 \right) + 2i \tilde{M}'_j \tilde{M}''_j \quad (2.19)$$

Zu einer für die Diskussion übersichtlichen Darstellung von χ'' gelangt man, wenn man den Realteil der Einphonon-Greenfunktion im Selbstenergieoperator linearisiert. Diese Näherung ist bereits in unmittelbarer Nähe der Resonanzfrequenz adäquat.

Wenn
$$G_{jj}^{(1)} = \frac{2\omega(\overset{0}{j}) [\omega^2 - \omega^2(\overset{0}{j}) - 2\omega(\overset{0}{j}) \Pi_{jj}^*(\omega)]}{[\omega^2 - \omega^2(\overset{0}{j}) - 2\omega(\overset{0}{j}) \Delta_{jj}(\omega)]^2 + [2\omega(\overset{0}{j}) \Gamma_{jj}(\omega)]^2} \quad (2.20)$$

so ist

$$G_{jj}^{(1)} \approx \tilde{g}'_j - i [\tilde{g}'_j]^2 \Gamma_{jj}(\omega) \quad \text{mit} \quad \tilde{g}'_j = \frac{2\omega(\overset{0}{j})}{\omega^2 - \omega^2(\overset{0}{j}) - 2\omega(\overset{0}{j}) \Delta_{jj}(\omega)}$$

Für die absorptive Suszeptibilität χ'' erhält man daher nach Gl. (2.18) in dieser Näherung:

$$\chi''(\omega) = [(\tilde{M}_j')^2 - (\tilde{M}_j'')^2] [\tilde{q}_j']^2 \Gamma_{jj}^{(2)}(\omega) + \quad (2.21)$$

$$- 2 \tilde{M}_j' \tilde{M}_j'' \tilde{q}_j'(\omega) + M_j^2 \left[\frac{1}{\omega_2^{*2}} \Gamma_{jj}^{(2)}(\omega) + \frac{1}{\omega_3^{*2}} \Gamma_{jj}^{(3)}(\omega) \right]$$

oder

$$\chi''(\omega) = M_j^2 \left\{ \left[\left(1 + \frac{\Delta_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} + \frac{\Delta_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right)^2 - \left(\frac{\Gamma_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} + \frac{\Gamma_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right)^2 \right] [\tilde{q}_j']^2 \Gamma_{jj}^{(2)}(\omega) \right.$$

$$+ 2 \left(1 + \frac{\Delta_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} + \frac{\Delta_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right) \left(\frac{\Gamma_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} + \frac{\Gamma_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right) \tilde{q}_j'(\omega) +$$

$$\left. + \frac{\Gamma_{jj}^{(2)}}{\omega_2^{*2}} + \frac{\Gamma_{jj}^{(3)}}{\omega_3^{*2}} \right\} \quad (2.22)$$

Vernachlässigt man hierin wieder die in Γ_{jj} quadratischen Terme, so ist der Beitrag der Zweiphononenprozesse zur Suszeptibilität:

$$\chi''^{(2)} = M_j^2 \left[\left(1 + \frac{\Delta_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} + \frac{\Delta_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right) \tilde{q}_j' + \frac{1}{\omega_2^*} \right]^2 \Gamma_{jj}^{(2)}(\omega) \quad (2.23a)$$

$$= 2! \left[(\omega_2^* + \Delta_{jj}^{(2)} + \frac{\omega_2^*}{\omega_3^*} \Delta_{jj}^{(3)}) \tilde{q}_j' + 1 \right]^2 \sum_{\vec{q}, \vec{q}_1} |M(\vec{q}, \vec{q}_1)|^2 \times \quad (2.23b)$$

$$\times \text{Im } g_{2\omega}(\vec{q}, \vec{q}_1).$$

Diese Beziehung stimmt mit der von Szigeti (1959) angegebenen in der Näherung $\Delta_{jj} \rightarrow 0$ überein.

Die Dreiphononenprozesse liefern zu χ'' den Beitrag:

$$\chi''^{(3)}(\omega) = M_j^2 \left[\left(1 + \frac{\Delta_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*} + \frac{\Delta_{jj}^{(3)}}{\omega_3^*} \right) \tilde{g}'_j + \frac{1}{\omega_3^*} \right]^2 \Gamma_{jj}^{(3)}(\omega) \quad (2.24a)$$

$$= 3! \left[\left(\omega_3^* + \frac{\omega_3^*}{\omega_2^*} \Delta_{jj}^{(2)} + \Delta_{jj}^{(3)} \right) \tilde{g}'_j + 1 \right]^2 \sum_{\substack{q_1 q_2 q_3 \\ j_1 j_2 j_3}} |M(q_1 q_2 q_3)|^2 \times \text{Im } g_{3\omega} \left(\begin{smallmatrix} q_1 q_2 q_3 \\ j_1 j_2 j_3 \end{smallmatrix} \right) \quad (2.24b)$$

Die Renormierung des linearen Dipolmoments wird daher in Resonanznähe durch das hohe Gewicht von $\tilde{g}'_j(\omega)$ bedeutsam.

Für das Infrarotspektrum wird diese Korrektur diskutabel, wenn z.B. $\frac{\Delta_{jj}^{(2)}}{\omega_2^*}$ auf einige Prozente anwächst.

Die Anwendung der Beziehung (2.23) zur Analyse von gemessenen Infrarotspektren wird in Abschnitt (4) näher diskutiert.

3. Nicht-lineares Dipolmoment und Anharmonizität eines zweiatomigen Ionenkristalls

Die formale Entwicklung der potentiellen Energie des Kristalls nach Auslenkungen der Gitterbausteine $u_\alpha(\frac{l}{x})$ (Born-Huang)

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ l, l' \\ x, x'}} \Phi_{\alpha\beta}(\frac{l, l'}{x, x'}) u_\alpha(\frac{l}{x}) u_\beta(\frac{l'}{x'}) + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ l, l', l'' \\ x, x', x''}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(\frac{l, l', l''}{x, x', x''}) u_\alpha(\frac{l}{x}) u_\beta(\frac{l'}{x'}) u_\gamma(\frac{l''}{x''}) + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

und die analoge Entwicklung des Dipolmoments

$$M_x = \sum_{\substack{\alpha \\ l \\ x}} M_{x,\alpha}(\frac{l}{x}) u_\alpha(\frac{l}{x}) + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ l, l' \\ x, x'}} M_{x,\alpha\beta}(\frac{l, l'}{x, x'}) u_\alpha(\frac{l}{x}) u_\beta(\frac{l'}{x'}) + \dots \quad (3.2)$$

zeigen eine solche Vielzahl unbekannter Größen auf, daß es zunächst aussichtslos erscheint, ein Problem wie die Infrarotabsorption quantitativ zu behandeln. Cowley (1963) berechnete Infrarot-Spektren von Alkali-Halogeniden, wobei er für die Koeffizienten des nicht-linearen Dipolmoments im Raum der Normalkoordinaten $M_x(\frac{q-q}{j_1 j_2})$ eine Proportionalität zu denjenigen der anharmonischen Wechselwirkung $V(\frac{0 q q-q}{j j_1 j_2})$ annahm, die zur Dämpfung des Dispersionsoszillators führen. Wegweisend hierfür ist ein Ansatz für das Dipolmoment des gesamten Kristalls, das im Rahmen eines Schalenmodells außer den Rumpfauslenkungen $u_\alpha(\frac{l}{x})$ auch die relativen Verschiebungen von Rumpf und Schale $w_\alpha(\frac{l}{x})$ mit

einbezieht, die im Schalenmodell intermediär auftreten und über die adiabatische Bedingung für die Elektronenbewegung bei Schwingungen der schweren Teilchen wieder eliminiert werden. Dieser Ansatz für das Dipolmoment lautet:

$$M_x = \sum_{\alpha} \{ Z_{\alpha} u_{\alpha}(\ell) + Y_{\alpha} w_{\alpha}(\ell) \} \quad (3,3)$$

wobei Z_{α} die gesamte Ionenladung des Ions der Art α [$Z_1 = Z_- = Z$, $Z_2 = Z_+ = -Z$] und Y_{α} die Ladung der Schale, $u_{\alpha}(\ell)$ die Auslenkung des Ionenrumpfes aus der Ruhelage und $w_{\alpha}(\ell)$ die relative (momentane) Verschiebung der Schale zum Rumpf ist. Ein harmonisches Schalenmodell vermag keine höheren Dipolmomente zu erzeugen. Wenn man jedoch die Schalenverschiebungen nach Kernauslenkungen "anharmonisch" entwickelt:

$$w_{\alpha}(\ell) = \sum_{\beta} \sum_{\alpha'} \phi_{\alpha\beta}^{SK}(\ell\ell') u_{\beta}(\ell') + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{\alpha'} \sum_{\alpha''} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{SKK}(\ell\ell'\ell'') u_{\beta}(\ell') u_{\gamma}(\ell'') + \dots$$

worin $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{SKK..}$ gewisse Schale-Kern-Kopplungskoeffizienten sind, so erhält man nicht-lineare Dipolmomente über die anharmonischen Entwicklungskoeffizienten der Schalenkoordinate $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{SKK..}$, die aber mit den allgemeineren Entwicklungskoeffizienten der potentiellen Energie zunächst in keiner Beziehung stehen.

Ein einfaches Schalenmodell mit einer zentralen, jedoch anharmonischen Schale-Schale-Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Ionen definiert die gleiche repulsive Wechselwirkung zwischen den Kernen $\phi^{KKK..}$ wie zwischen den Kern-Schale-Relativauslenkungen $\phi^{SKK..}$, die in der obigen Entwicklung des Dipolmoments vorkommen.

Eine solche Anharmonizität ist die einfachste Realisierung ihrer Art. Sie geht auf die physikalische Verschiedenheit der beiden Ionen zurück und führt über ein Schalenmodell zu einer direkten Korrelation nicht-linearer Dipolmomente und anharmonischer Wechselwirkungen aufgrund der Bedingung der adiabatischen Elektronenbewegung. Kopplungsparameter, die etwa auf die Auslenkungen dreier verschiedener Teilchen zurückgehen, entziehen sich einer solchen einfachen Korrelation. Die Beschränkung auf den einfachsten Wechselwirkungstyp kann nur ad hoc geschehen und vorerst nur durch den Erfolg der Analyse eines gemessenen Spektrums als brauchbare Näherung diskutiert werden.

Es soll zunächst das oben erwähnte einfache Schalenmodell skizziert werden, das zur Entwicklung der Schalenauslenkung nach Rumpfauslenkungen zu einer Entwicklung des Dipolmoments des Kristalls führt.

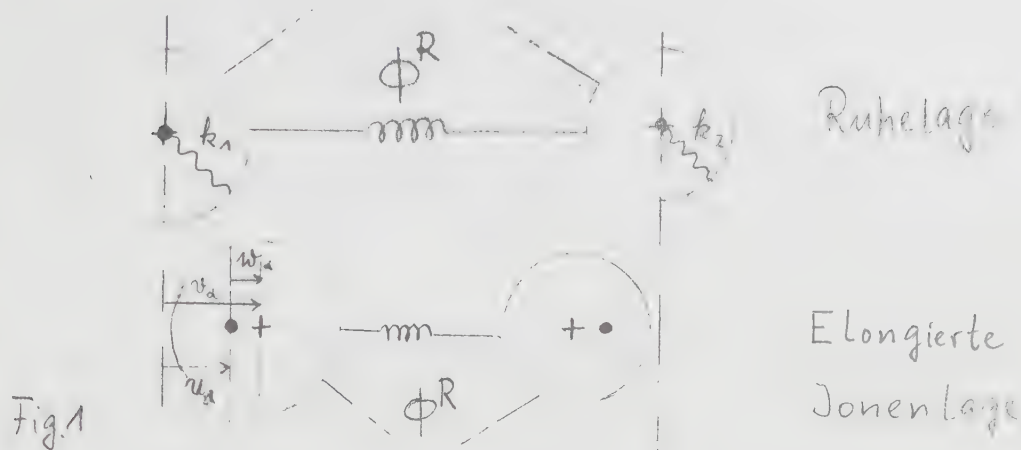
Bezeichnet $\mathbf{v}_\alpha(\ell)$ das Verschiebungsfeld der Schalenzentren, das Auslenkungen aus der gemeinsamen Ruhelage mit den Rümpfen beschreibt, so sind $\mathbf{w}_\alpha(\ell)$ die relativen Rumpf-Schale-Verschiebungen

$$\mathbf{w}_\alpha(\ell) = \mathbf{v}_\alpha(\ell) - \mathbf{u}_\alpha(\ell),$$

die man üblicherweise in die Rechnung einführt.

Die Wechselwirkung verschiedener Ionen miteinander sei der Einfachheit halber nur durch Schale-Schale-Federn $\Phi_{\alpha\beta}^{K(\ell\ell')}$ beschrieben (zwischen beliebigen Nachbarn). Rumpf und Schale des Ions α

seien mit einer isotropen Feder verbunden, $E_\alpha(\ell)$ sei das effektive Feld am Ionenort (ℓ) :



Dann gilt für die potentielle Energie in harmonischer Näherung:

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \ell\ell' \\ \alpha\alpha'}} \Phi_{\alpha\beta}^R(\ell\ell') [u_\alpha(\ell) + w_\alpha(\ell)] [u_\beta(\ell') + w_\beta(\ell')] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \\ \ell \\ \alpha}} \{ k_\alpha [u_\alpha(\ell)]^2 - e [Z_\alpha u_\alpha(\ell) + Y_\alpha w_\alpha(\ell)] E_\alpha(\ell) \} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Falls kein zusätzliches äußeres Feld vorhanden ist, resultiert das innere Feld aus den Beiträgen aller Verschiebungsdipole des gesamten Kristalls (Cochran (1963) und Cochran und Cowley (Handbuch)). In harmonischer Näherung gilt

$$E_\alpha(\ell) = -\frac{1}{e} \sum_{\substack{\beta\ell' \\ \alpha'}} \Phi_{\alpha\beta}^C(\ell\ell') [Z_\beta u_\beta(\ell') + Y_\beta w_\beta(\ell')] \quad (3.6)$$

wobei Φ^C die harmonischen Beiträge der Coulombwechselwirkung darstellen, die sich nach Kellermann (1940) exakt aufsummieren lassen.

Zusammenfassend erhält man für die potentielle Energie dieses Schalenmodells den Ausdruck

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \ell, \ell' \\ n, n'}} \Phi_{\alpha\beta}^R(\ell\ell') [u_\alpha(\ell_n) + w_\alpha(\ell_n)] [u_\beta(\ell_{n'}) + w_\beta(\ell_{n'})] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \ell, \ell' \\ n, n'}} \{ \Phi_{\alpha\beta}^{f_2}(\ell\ell') w_\alpha(\ell_n) w_\beta(\ell_{n'}) + \\ & + \Phi_{\alpha\beta}^C(\ell\ell') [Z_n u_\alpha(\ell_n) + Y_n w_\alpha(\ell_n)] [Z_{n'} u_\beta(\ell_{n'}) + Y_{n'} w_\beta(\ell_{n'})] \} \end{aligned} \quad (3.7)$$

mit $\Phi_{\alpha\beta}^{f_2}(\ell\ell') = k_n \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell\ell'} \delta_{nn'}$;

oder nach Auslenkungen geordnet und Indextripel $\begin{pmatrix} \ell \\ \ell' \\ n \end{pmatrix}$ zu einem Index i zusammengefaßt, erhält man

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & \frac{1}{2} \sum_{ii'} \{ \Phi_{ii'}^{kk} u_i u_{i'} + \Phi_{ii'}^{ks} u_i w_{i'} + \Phi_{ii'}^{sk} w_i u_{i'} + \\ & + \Phi_{ii'}^{ss} w_i w_{i'} \} \end{aligned} \quad (3.8)$$

mit Kern-Kern- $\Phi^{kk} = \Phi^R + Z_n Z_{n'} \Phi^C$, Kern-Schale- $\Phi^{ks} = \Phi^R + Z_n Y_{n'} \Phi^C$ und Schale-Schale-Federn $\Phi^{ss} = \Phi^R + Y_n Y_{n'} \Phi^C$.

Für die Bewegungsgleichungen dieses 2N-Teilchen-Systems gilt

$$\left. \begin{aligned} m_i \ddot{u}_i &= - \frac{\partial \Phi_2}{\partial u_i} \\ m_s \ddot{w}_i &= - \frac{\partial \Phi_2}{\partial w_i} \end{aligned} \right\} \quad (3.9a, b)$$

Da die Schalenmasse m_s mit der Elektronenmasse vergleichbar ist, werden bei Gitterschwingungen sämtliche resultierenden Kräfte auf die Schalen konsequent vernachlässigt, wie es einer adiabatischen Behandlung der Elektronenbewegung entspricht.

$\frac{\partial \Phi_2}{\partial w_i} = 0$ enthält die w_i und u_i linear und kann nach den w_i aufgelöst werden, wodurch in der Bewegungsgleichung der Kerne (3.9a) die w_i eliminierbar geworden sind. Das restliche System beschreibt dann eine effektive Bewegung der schweren Teilchen. Die anharmonische Weiterentwicklung der potentiellen Energie wird analog der harmonischen Näherung fortgesetzt, wobei aber nur lineare Terme in den Schalenauslenkungen berücksichtigt werden

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_2 + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \{ & \Phi_{ijk}^{KKK} u_i u_j u_k + \Phi_{ijk}^{KKS} u_i u_j w_k + \\ & + \Phi_{ijk}^{KSK} u_i w_j u_k + \\ & + \Phi_{ijk}^{SKK} w_i u_j u_k \} + \\ + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \{ & \Phi_{ijkl}^{KKKK} u_i u_j u_k u_l + \Phi_{ijkl}^{KKKS} u_i u_j u_k w_l \\ & + \Phi_{ijkl}^{KKSK} u_i u_j w_k u_l + \Phi_{ijkl}^{KSKK} u_i w_j u_k u_l \\ & + \Phi_{ijkl}^{SKKK} w_i u_j u_k u_l \} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (3.10)$$

Für das System der Bewegungsgleichungen erhält man nun in einer dyadischen Schreibweise ($\underline{u} = (u_i)$, $\underline{w} = (w_i)$)

$$\begin{pmatrix} \underline{M} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{u} \\ \underline{w} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_2^{KK} & \phi_2^{KS} \\ \phi_2^{SK} & \phi_2^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{u} \\ \underline{w} \end{pmatrix} + \\
 + \frac{1}{2!} \begin{pmatrix} \phi_3^{KKK} & \phi_3^{KSK} & \phi_3^{KKS} \\ \phi_3^{SKK} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{u} \\ \underline{w} \end{pmatrix} + \\
 + \frac{1}{3!} \begin{pmatrix} \phi_4^{KKKK} & \phi_4^{KKSK} & \phi_4^{KSKK} & \phi_4^{KKKS} \\ \phi_4^{SKKK} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{u} \\ \underline{w} \end{pmatrix} + \dots$$

(3.11)

Die neue adiabatische Bewegungsgleichung der Elektronen

$$0 = \phi_2^{SK} \underline{u} + \phi_2^{SS} \underline{w} + \frac{1}{2!} \phi_3^{SKK} \underline{u} \underline{u} + \frac{1}{3!} \phi_4^{SKKK} \underline{u} \underline{u} \underline{u} + \dots$$

(3.12)

kann wie in harmonischer Näherung wieder nach den $\underline{w}_i$ aufgelöst werden, um in der Bewegungsgleichung der Ionen die $\underline{w}_i$ zu eliminieren, wobei man zu neuen adiabatischen Anharmonizitäten gelangt (Oitmaa (1967)).

Wir wollen nun auf das Dipolmoment zurückkommen, da wir jetzt Relationen zwischen den Koeffizienten $\phi^{SKK..}$ und den $\phi^{KKK..}$ über das Schalenmodell erhalten haben. Diese Größen enthalten infolge der Modellannahmen die gleichen kurzreichweitigen Anteile ϕ^R :

$$\phi_{ijk}^{KKK} = \phi_{ijk}^R + Z_i Z_j Z_k \phi_{ijk}^C$$

$$\phi_{ijk}^{SKK} = \phi_{ijk}^R + Y_i Z_j Z_k \phi_{ijk}^C$$

ϕ_{ijk}^C = kubische *anharmonizität*.

Wir entwickeln die $u_\alpha(x)$ und $w_\alpha(x)$ nach ebenen Wellen (bzw. komplexen Normalkoordinaten $A(q_j)$):

$$u_\alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q u_\alpha(q) e^{2\pi i q x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q_j} \epsilon(x|q_j) e^{2\pi i q x} A(q_j),$$

$$w_\alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q w_\alpha(q) e^{2\pi i q x}; \quad \epsilon(x|q_j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_x \omega(q_j)}} e^{i(x|q_j)}$$

mit den Eigenvektoren $\epsilon(x|q_j)$, wie sie Born und Huang (1954) definieren.

Gl. (3.12) geht damit über in

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{x'} \left\{ V_{\alpha\alpha}^{sk} \left(\frac{0}{x, x'} \right) \sum_j \epsilon_\alpha(x|q_j) A(q_j) + V_{\alpha\alpha}^{ss} \left(\frac{0}{x, x'} \right) w_\alpha(x') + \right. \\ & + \frac{1}{2!} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q_1, q_2} V_{\alpha\alpha}^{skk} \left(\frac{q-q}{j_1, j_2} \right) A(q_{j_1}) A(q_{j_2}) + \\ & + \frac{1}{3!} \frac{1}{N} \sum_{q_1, q_2, q_3} \Delta(q_1+q_2+q_3) V_{\alpha\alpha}^{skkk} \left(\frac{q_1, q_2, q_3}{j_1, j_2, j_3} \right) A(q_{j_1}) A(q_{j_2}) A(q_{j_3}) + \dots \end{aligned}$$

(3.13)

Der Index α ist für festes j (transversal optischer Zweig) redundant, da für $q=0$ die Untermatrizen (x, x') in den räumlichen Komponenten diagonal sind.

Wir invertieren daher im zweidimensionalen Unterraum der Teilchenbasis (x, x') :

$$\begin{aligned} -w_\alpha \left(\frac{0}{x} \right) = & \sum_{x'} [V_{\alpha\alpha}^{ss}]_{\frac{0}{x, x'}}^{-1} \left\{ V_{\alpha\alpha}^{sk} \left(\frac{0}{x', x''} \right) \sum_j \epsilon_\alpha(x''|q_j) A(q_j) + \right. \\ & + \frac{1}{2!} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q_1, q_2} V_{\alpha\alpha}^{skk} \left(\frac{q-q}{j_1, j_2} \right) A(q_{j_1}) A(q_{j_2}) + \\ & + \frac{1}{3!} \frac{1}{N} \sum_{q_1, q_2, q_3} V_{\alpha\alpha}^{skkk} \left(\frac{q_1, q_2, q_3}{j_1, j_2, j_3} \right) A(q_{j_1}) A(q_{j_2}) A(q_{j_3}) + \dots \end{aligned}$$

(3.14)

Die Koeffizienten $V_{\alpha}^{SKK..}$ sind vorläufige anharmonische Kraftkonstanten. Sie können zu den konventionellen Größen dieser Art erweitert werden, wenn man beachtet, daß bei Beschränkung auf Zweikörperanharmonizität aus der Bedingung der Translationsinvarianz

$$\sum_{\alpha} \Phi_{\alpha/\beta\gamma} \begin{pmatrix} l l_1 l_2 \\ \alpha \alpha_1 \alpha_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (\text{vgl. Cochran und Cowley (1967)})$$

die triviale $A_{\alpha}^{(1)}$ Asymmetriebeziehung

$$V_{\alpha}^{SKK..} \begin{pmatrix} q_1 \dots \\ j_1 \dots \end{pmatrix} = (-1)^n V_{\alpha} \begin{pmatrix} q_1 \dots \\ j_1 \dots \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

folgt. In den konventionellen $V \begin{pmatrix} 0 q_1 \dots \\ j j_1 \dots \end{pmatrix}$ sind dann die Polarisationsvektoren $\epsilon_{\alpha}(x | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix})$ in der Form

$$\begin{aligned} & V_{\alpha} \begin{pmatrix} q_1 \dots \\ j_1 \dots \end{pmatrix} \epsilon_{\alpha}(1 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) + V_{\alpha} \begin{pmatrix} q_1 \dots \\ j_1 \dots \end{pmatrix} \epsilon_{\alpha}(2 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) \\ &= V_{\alpha} \begin{pmatrix} q_1 \dots \\ j_1 \dots \end{pmatrix} [\epsilon_{\alpha}(1 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) - \epsilon_{\alpha}(2 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix})] \end{aligned} \quad (3.16)$$

hinzuzufügen, so daß für $\ell = \epsilon(1 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) - \epsilon(2 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) \equiv \epsilon_- - \epsilon_+$

$$\begin{aligned} V_{\alpha}^{SKK..} \begin{pmatrix} q_1 \dots q_n \\ j_1 \dots j_n \end{pmatrix} &= \pm (-1)^n V_{\alpha}^{SKK..} \begin{pmatrix} q_1 \dots q_n \\ j_1 \dots j_n \end{pmatrix} \\ &= \pm (-1)^n V_{\alpha}^{SKK..} \begin{pmatrix} q_1 \dots q_n \\ j_1 \dots j_n \end{pmatrix} \frac{\epsilon_{\alpha}(1 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) - \epsilon_{\alpha}(2 | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix})}{\ell} \\ &= \pm \ell (n+1) \frac{(-1)^n}{\ell} V \begin{pmatrix} 0 q_1 \dots q_n \\ j j_1 \dots j_n \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.17)$$

geschrieben werden kann.

Für das Dipolmoment des Kristalls erhält man somit die anharmonische Entwicklung ($Z_1 = Z$; $Z_2 = -Z$):

$$M_x = \sqrt{N} Z \ell A(j^0) - \sqrt{N} \sum_x y_x \sum_{x'} [V_{xx'}^{ss}]^{-1} \times \\ \times \left\{ V_{xx'}^{sk} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ x' x'' \end{smallmatrix} \right) \in (x'' | j^0) A(j^0) + \right. \\ \left. + \frac{3\hbar}{\ell} \sum_{j_1 j_2} V \left(\begin{smallmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{smallmatrix} \right) A(j_1^q) A(j_2^q) + \right. \\ \left. + \frac{4\hbar}{\ell} \sum_{q_1 q_2 q_3} \Delta(q_1 + q_2 + q_3) V \left(\begin{smallmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{smallmatrix} \right) A(j_1^{q_1}) A(j_2^{q_2}) A(j_3^{q_3}) + \dots \right\} \quad (3.18)$$

und durch Vergleich mit der allgemeinen Entwicklung des Dipolmoments

$$M_x = \sqrt{\hbar N v_a} \sum_j M(j^0) A(j^0) + \sqrt{\hbar v_a} \sum_{j_1 j_2} M \left(\begin{smallmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{smallmatrix} \right) A(j_1^q) A(j_2^q) + \dots \quad (3.19)$$

erhält man die Proportionalität von Dipolmomenten harmonischer bzw. anharmonischer Wechselwirkungen:

$$\sqrt{\hbar N v_a} M(j^0) = Z \ell - \sum_{x, x', x''} y_x [V^{ss}]^{-1}_{xx'} V^{sk} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ x' x'' \end{smallmatrix} \right) \in (x'' | j^0), \quad (3.20)$$

$$\sqrt{\hbar v_a} M \left(\begin{smallmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{smallmatrix} \right) = \pm \frac{3\hbar \Delta}{\ell} V^{skk} \left(\begin{smallmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{smallmatrix} \right) \quad (3.21)$$

$$\sqrt{\hbar v_a} M \left(\begin{smallmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{smallmatrix} \right) = \pm \frac{4\hbar \Delta}{\ell} V^{skkk} \left(\begin{smallmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{smallmatrix} \right) \quad (3.22)$$

hierfür können wir auch schreiben

$$\omega_2^* = \frac{3 M(j^0) V^{skk} \left(\begin{smallmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{smallmatrix} \right)}{M \left(\begin{smallmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{smallmatrix} \right)} = \omega_3^* = \frac{4 M(j^0) V^{skkk} \left(\begin{smallmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{smallmatrix} \right)}{M \left(\begin{smallmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{smallmatrix} \right)} \\ = \text{const.}, \quad (3.23 a, b)$$

wobei
$$\Delta = - \sum_{x, x'} y_x [V^{ss}]_{xx'}^{-1} (-1)^x$$

$$= (-y_1, -y_2) \begin{pmatrix} A_2 & B \\ B & A_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

mit
$$A_x = (R_0 + k_x - \frac{4\pi}{3} y_x^2 \frac{e^2}{v_a}) / D$$

$$B = (R_0 + \frac{4\pi}{3} y_1 y_2 \frac{e^2}{v_a}) / D$$

$$D = \begin{vmatrix} DA_1 & DB \\ DB & DA_2 \end{vmatrix}$$

gesetzt ist und R_0 die kurzreichweitige harmonische Wechselwirkung zu nächsten Nachbarn bedeutet, die in der Matrix $\underline{R} = R_0 \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ auftritt. Cowley (1963) gibt für Gln. (3.23a) und (3.24) Beziehungen an ohne die kombinatorischen Faktoren 3 bzw. 4.

Wir schauen uns die Größe Δ etwas genauer an:

$$\Delta = (-y_1)(A_2 - B) - (-y_2)(A_1 - B), \quad (3.24)$$

die wir in Anlehnung an Woods et al. (1960) umschreiben in eine Ladungsdifferenz

$$R_c \Delta = d_1 - d_2 = \frac{k_1(-y_1) - k_2(-y_2)}{(k_1 + R_0)(k_2 + R_0) - R_0^2} R_0$$

$$= \frac{R_0}{1 + R_0/k_R} \left\{ -\frac{y_1}{k_1} - \frac{(-y_2)}{k_2} \right\} \quad (3.25)$$

mit der reduzierten Kern-Schale-Feder $k_R = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$

Die Größen $-y_x/k_x$ sind ein Maß für die kurzreichweitigen Polarisierbarkeiten der beiden Ionen (Polarisierbarkeit ist eigentlich $y_x^2/(k_x + R_0)$).

Je weniger sich die Polarisierbarkeiten der beiden Ionen voneinander unterscheiden, umso weniger ist ein anharmonisch induziertes nicht-lineares Dipolmoment zwischen beiden Ionenarten zu erwarten. Der Beitrag dieser Unsymmetriegröße verschwindet völlig bei den homöopolaren Halbleitern (Ge, Si, Diamant). Hier können Zweiteilchenwechselwirkungen allein kein nicht-lineares Dipolmoment erzeugen. Es tritt hier indessen kein lineares Dipolmoment auf, so daß eine Korrelation verschiedener Seitenbandenanteile des Spektrums nicht zu diskutieren ist.

Im nächsten Abschnitt soll eine Abschätzung vorgenommen werden, wie sich der Ionencharakter eines zweiatomigen Kristalls auf das Vorhandensein eines adiabatisch korrelierten nicht-linearen Dipolmoments auswirkt.



4. Die Konkurrenz zwischen anharmonischer Dämpfung und nicht-linearem Dipolmoment in der Zweiphononenabsorption.

Das lineare Dipolmoment $M(j)$ ist seinem Ursprung nach eine mikroskopische Größe, an die ein äußeres elektrisches Feld ankoppeln kann. Es ist außerdem ein Maß für eine "Oszillatorstärke", die zusammen mit der Dämpfung γ die Amplitude $|M(j)|^2/\gamma$ des Oszillators gewichtet. Von der Definition her ist das Dipolmoment eines einzelnen Ionenpaares das Produkt aus Ladung und einer mittleren Oszillatorauslenkung l . Diese Ladung wäre als statische Größe aufzufassen, falls das von den nackten Ionen aufgebaute Polarisationsfeld dynamisch nicht von den anwesenden Elektronen abgeschirmt würde. Die in bezug auf die Ausbreitung des Lichtes transversale Eigenschwingung des Ionendipols erscheint daher nicht mit seiner statischen Ladung Z , sondern mit einer effektiven Ladung q^* , die das elektrostatische Mitwirken der Elektronen bei der Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld $\vec{E}_0$ berücksichtigt. Für die Wechselwirkung einer durch den Kristall sich ausbreitenden elektromagnetischen Welle ist die Dipolnäherung gut erfüllt, d.h. die Wellenlänge des Lichtes erstreckt sich über viele Gitterkonstanten. Der Wechselwirkungsoperator des Lichtes mit dem Kristall ist daher mit $\vec{M}\vec{E}$ ($\vec{M}$ ist das Dipolmoment des Kristalls) sehr gut beschrieben.

Das Konzept der effektiven Ladung bezüglich des transversalen Ankoppelns eines elektrischen Feldes zur Anregung des Dispersionsoszillators geht auf Szigeti (1949) zurück, der einen Ausdruck

für diese Größe in der Näherung eines "idealen" Ionenkristalls, bei dem die Wellenfunktionen der beiden Ionen nicht überlappen sollen, herleitet:

$$e_s^* = \sqrt{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi}} \sqrt{\frac{\mu_R}{N}} \frac{3 \omega_T}{\epsilon_\infty + 2} \quad (4.1) \quad (\text{mikroskopisch}).$$

Diesem Ergebnis liegt der Ansatz zugrunde, daß das effektive Feld am Ionenort $\vec{X}(\ell_\alpha)$ ausschließlich vom Polarisationsfeld der Ionen $\vec{E}_{eff} = \frac{4\pi}{3} r \vec{P}$, ($0 \leq r \leq 1$) herrührt^{*)}. Dem Ionencharakter entgegenwirkend ist die chemische Bindung, die durch den Überlapp der beiden Ionenwellenfunktionen charakterisiert ist.

Ausgehend von Alkali-Halogeniden zur Mitte des Periodensystems hin über die II-VI-Verbindungen (z.B. MgO, CaO, SrO, ...), die teilweise noch einen kräftigen Ionencharakter zeigen, zu den in der Regel guten Halbleitern der III-V-Verbindungen nimmt der homöopolare Charakter zu, wie man bereits dem Ansteigen der elektronischen Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ entnimmt. Die Bindung wird hier fast ausschließlich zur Valenzbindung, d.h. die Wellenfunktionen überlappen sehr stark und schirmen die statische Ladung Z weitgehend ab. Es erscheint zunächst paradox, daß damit der Wert der effektiven Ladung e^* stark ansteigt: dies macht aber gerade das Konzept dieser Größe deutlich, die repräsentativ ist für die elektrostatische Polarisierbarkeit des Einzelions. Die Elektronenhüllen schirmen bei den nach außen hin schwach-polar scheinenden III-V-Verbindungen den Hauptteil der Rumpfladung ab, so daß bei Polarisierung des Ions eine starke "scheinbare" Ladung zutage tritt. Diese zusammen mit der statischen Ladung repräsentieren

*) Extremfall $r=1$.

dynamisch eine effektive Ladung e^* . Die obere substanzabhängige Grenze dieser Ladung wurde zuerst von Born eingeführt (siehe z.B. Born Huang (1954)) und wird als Born'sche effektive Ladung e_B^* in der Literatur bezeichnet. (M. Hass (1967)):

$$\frac{e_B^*}{e} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi}} \sqrt{\frac{\mu_R}{N}} \omega_T \quad (4.2) \quad (\text{mikroskopisch})$$

Sie unterscheidet sich von der für eine Substanz als untere Grenze anzusehenden Szigetischen Ladung e_s^* durch einen Lorentz-Faktor:

$$e_B^* = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} e_s^* > e_s^* \quad (4.3)$$

und entspricht dem Grenzfall, daß das Polarisationsfeld der Ionen statisch von den Elektronen völlig abgeschirmt ist ($\vec{P}=0$). Das effektive Feld der schwachpolaren Halbleiter kommt diesem substanz-abhängigen Grenzwert möglicherweise sehr nahe.

Wir wollen für unsere Betrachtungen völlig im phänomenologischen Rahmen eines Schalenmodells bleiben und für lange Wellen mikroskopische Größen soweit wie möglich durch Ladungen ersetzen. Das Schalenmodell stellt dann eine Verbindung her zwischen der effektiven Ladung $Z^* = \sqrt{N} e^*$, der Born'schen Ladung $Z_B^* = \sqrt{N} e_B^*$ und der statischen Z . Dieses Ergebnis folgt wiederum aus der adiabatischen Elektronenbewegung.

Das Schalenmodell liefert nach den Ergebnissen des vorigen Abschnitts für das lineare Dipolmoment des einzelnen Ionenpaares $M_d(j)$ einen Ausdruck in Ladungen und Kraftkonstanten etc.:

$$M(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) = (Ze)\ell - e \sum_{\substack{x \\ x' \\ x''}} y_x [V^{ss}]_{xx'}^{-1} V_{x'x''}^{sk} \in (x'' | \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) \quad (4.4)$$

Der erste Summand stellt den Beitrag der Kerne, der zweite denjenigen der Schalen dar. Um den zweiten Term näher diskutieren zu können, müssen wir die Matrix $V^{sk} = \underline{V}^R + \underline{Y} \underline{C} \underline{Z}$ explizit darstellen. Der kurzreichweitige Anteil $\underline{V}^R$ wird aus Gründen der Einfachheit wieder gleich demjenigen der Schale-Schale-Wechselwirkung gesetzt, so daß für einen zweiatomigen Ionenkristall bei transversal optischen Schwingungen

$$V^{sk}(\begin{smallmatrix} 0 \\ xx' \end{smallmatrix}) = R_0 \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} - \frac{4\pi}{3} Z \frac{e^2}{v_a} \begin{pmatrix} y_1 - y_1 \\ y_2 - y_2 \end{pmatrix}$$

geschrieben werden kann.

Bezeichnen wir wie im vorigen Abschnitt die reziproke Matrix $(V^{ss})_{xx'}^{-1}$ mit $\begin{pmatrix} A_2 & B \\ B & A_1 \end{pmatrix}$ und gehen anschließend auf die detaillierte Darstellung ihrer Koeffizienten ein, so ist

$$\begin{aligned} M(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}) &= \\ (Ze)\ell + e(-y_1 - y_2) &\begin{pmatrix} A_2 & B \\ B & A_1 \end{pmatrix} \left[R_0 \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} - \frac{4\pi}{3} Z \frac{e^2}{v_a} \begin{pmatrix} y_1 - y_1 \\ y_2 - y_2 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \epsilon_- \\ \epsilon_+ \end{pmatrix} \\ &= (Ze)\ell + e \left(R_0 \Delta + \frac{4\pi}{3} Z \alpha / v_a \right). \quad (4.5) \end{aligned}$$

Der Ausdruck $\Delta = -y_1 A_2 + y_2 A_1$ kam bereits im vorigen Abschnitt (3.24) beim Verhältnis von Dipolmoment zweiter Ordnung zur kubischen Anharmonizität vor; das Produkt

$$\begin{aligned} R_0 \Delta &= -y_1 R_0 (A_2 - B) + y_2 R_0 (A_1 - B) = d_1 - d_2 \\ \text{mit } d_x &= -y_x \frac{R_0}{k_x (1 + R_0/k_R)}; \quad k_R = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \end{aligned}$$

ist Ausdruck für die zusätzlichen Ladungen, die durch Polarisierung der Ionen bei der Kopplung an das elektrische Feld wirksam werden:

$$M(j) = [Z + d_1 - d_2 + \frac{4\pi}{3} Z \alpha(v_a)] e l. \quad (4.6)$$

In Anlehnung an Woods, Cochran und Brockhouse (1960) identifizieren wir den Ausdruck

$$\begin{aligned} Y_1^2 A_2 + Y_2^2 A_1 + 2 Y_1 Y_2 B &= \frac{Y_1^2 (k_2 + R_0) + Y_2^2 (k_1 + R_0) + 2 Y_1 Y_2 R_0}{k_1 k_2 (1 + R_0/k_R)} \\ &= \frac{1}{1 + R_0/k_R} \left\{ \frac{Y_1^2}{k_1} + \frac{Y_2^2}{k_2} + \frac{(Y_1 + Y_2)^2 R_0}{k_1 k_2} \right\} = \alpha_- + \alpha_+ + \alpha_{+-} = \alpha \end{aligned}$$

mit der gesamten Ionenpolarisation.

Das Schalenmodell führt somit zu einer effektiven Ladung

$$Z^* = \sqrt{N} \frac{e^*}{e} = \sqrt{N} M(j)/e l = d_1 - d_2 + Z \left(1 + \frac{4\pi}{3} \alpha(v_a) \right), \quad (4.7)$$

die in dieser Schreibweise negativ ausfällt, da der Ionenindex 1 das negative Ion meint ($d_1 - d_2 < 0$).

Wir suchen nun eine Verbindung der bisher vorgekommenen Schalenmodell-Größen zu makroskopischen Größen über die Eigenwerte der dynamischen Matrix bei $q=0$:

$$\begin{aligned} \mu_e \omega_\lambda^2 &= R_0 + c_\lambda Z^2 - \left\{ R_0^2 (A_1 + A_2 - 2B) + \right. \\ &\quad + c_\lambda \cdot 2 R_0 Z [Y_1 (A_2 - B) - Y_2 (A_1 - B)] + \\ &\quad \left. + c_\lambda^2 Z^2 (Y_1^2 A_2 + Y_2^2 A_1 + 2 Y_1 Y_2 B) \right\} \end{aligned} \quad (4.8)$$

oder
$$\mu_R \omega_\lambda^2 = R'_0 + c_\lambda Z [Z + 2(d_1 - d_2)] - c_\lambda^2 Z^2 \frac{\alpha/v_a}{e^2/v_a} \quad (4.8a)$$

mit
$$c_\lambda = \begin{cases} \frac{8\pi}{3} e^2/v_a & \text{für die longitudinal optische Eigenschwingung} \\ -\frac{4\pi}{3} e^2/v_a & \text{" " transversal " " " " } \end{cases},$$

der effektiven repulsiven Wechselwirkung bei optischen Normalschwingungen

$$R'_0 = R_0 - R_0^2 (A_1 + A_2 - 2B) = R_0 - \frac{R_0^2}{k_R + R_0} \quad (4.9)$$

und der reduzierten Masse
$$\mu_R = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

(4.8 b, c)

Aus den beiden Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \mu_R \omega_L^2 &= R'_0 + \frac{8\pi}{3} Z [Z + 2(d_1 - d_2)] \frac{e^2}{v_a} - \left(\frac{8\pi}{3} Z \right)^2 \frac{\alpha}{v_a} \cdot \frac{e^2}{v_a} \\ \mu_R \omega_T^2 &= R'_0 - \frac{4\pi}{3} Z [Z + 2(d_1 - d_2)] \frac{e^2}{v_a} - \left(\frac{4\pi}{3} Z \right)^2 \frac{\alpha}{v_a} \cdot \frac{e^2}{v_a} \end{aligned} \right\}$$

eliminieren wir R'_0 und erhalten unter Berücksichtigung der LST-Relation $\omega_L^2/\omega_T^2 = \epsilon_0/\epsilon_\infty$:

$$\mu_R \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} \omega_T^2 = 4\pi Z [Z + 2(d_1 - d_2)] \frac{e^2}{v_a} - 3 \left(\frac{4\pi}{3} Z \right)^2 \frac{\alpha}{v_a} \cdot \frac{e^2}{v_a} \quad (4.10)$$

oder wenn wir die Born'sche effektive Ladung (makroskopisch)

$$(Z_B^* e)^2 = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \mu_R \omega_T^2 v_a$$

(K = Anzahl der Gitterbausteine)

an dieser Stelle einführen:

$$\begin{aligned}
 (Z_B^*)^2 &= \epsilon_\infty Z^2 \left\{ 1 + 2 \frac{d_1 - d_2}{Z} - \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right\} & 4.10 (a) \\
 &= \epsilon_\infty Z \left\{ 2 Z^* - Z \left(1 + 3 \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right) \right\} \\
 &\leq \epsilon_\infty Z \left\{ 2 Z_B^* - Z \left(1 + 3 \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right) \right\} \\
 &< 2 \epsilon_\infty Z Z_B^* .
 \end{aligned}$$

Diese letzte Gleichung kann als Kriterium für ein angepaßtes Schalenmodell aufgefasst werden: die linke Seite stellt eine makroskopische bekannte Größe dar, während die rechte außer der effektiven Ladung noch Schalenmodellparameter enthält. Allgemein ist aber Z^* stets kleiner als Z_B^* , da Z_B^* eine (substanzabhängige) obere Schranke für die effektive Ladung darstellt.

Ein Minimalwert für $|Z|$ läßt sich für schwach-polare Kristalle abschätzen:

Da $Z^* \leq Z_B^*$ muß $|Z|$ mindestens so groß sein, daß $2 \epsilon_\infty |Z| \geq Z_B^*$ ist.

Die Berechnung des linearen Dipolmoments sollte nur ein Zwischenschritt zum Ziel dieses Abschnitts ein, nämlich die für den Dämpfungsprozeß charakteristischen Frequenzen

$$\omega_1^* = \frac{3 M(j) V(j_1 j_2)}{M(j_1 j_2)} , \quad \omega_3^* = \frac{4 M(j) V(j_1 j_2)}{M(j_1 j_2)}$$

die nach Gl. (3.23) im einfachen Schalenmodell gleich sind ($\omega_2^* = \omega_3^* = \omega^*$), näher zu untersuchen. Wir wissen bereits aus Gl. (3.21), daß das Verhältnis des induzierten Dipolmoments 2. Ordnung zur kubischen

Anharmonizität $M(\frac{q}{j_1 j_2}) / V(\frac{0}{j_1 j_2} \frac{q}{j_1 j_2})$ proportional zur Differenz der Polarisationsladungen $(d_1 - d_2)$ ist. Für schwach polare Kristalle könnte das Schalenmodell im Grenzbereich seiner Anwendbarkeit zu einem zu großen Wert dieser Größe bei der Anpassung führen. Diesen Fehler eliminiert man jedoch weitgehend bei der Bildung des Verhältnisses

$$M(\frac{0}{j}) / \left\{ M(\frac{q}{j_1 j_2}) / V(\frac{0}{j_1 j_2} \frac{q}{j_1 j_2}) \right\}.$$

Nach Gl. (4.6) enthält $M(\frac{0}{j})$ einen Summanden, der linear in $(d_1 - d_2)$ ist, plus einem Zusatzglied proportional Z . Dann kann man im Korrekturglied, in welchem $(d_1 - d_2)$ im Nenner vorkommt, diese Größe über die eigentliche effektive Ladung Z^* nach Gl. (4.7) eliminieren. Aus (3.21) und (4.6) erhalten wir

$$\omega^* = \frac{3 M(\frac{0}{j}) V(\frac{0}{j_1 j_2} \frac{q}{j_1 j_2})}{M(\frac{q}{j_1 j_2})} = \left[1 + \frac{Z}{d_1 - d_2} \left(1 + \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right) \right] \frac{R_0 \ell^2}{\tau} \quad (4.11) \quad (a)$$

mit

$$\ell^2 = [\epsilon_- - \epsilon_+]^2 = \frac{\tau}{2\mu_R \omega_T}.$$

$$= \left[1 + \frac{2 \left(1 + \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right) \epsilon_\infty Z^2}{(Z_B^*)^2 - \epsilon_\infty Z^2 \left(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right)} \right] \frac{R_0 \ell^2}{\tau} \quad (b)$$

Wir wollen ω^* für die beiden Extremfälle starker und schwacher Ionenkristalle abschätzen. Zunächst betrachten wir den "mechanischen" Faktor $\frac{R_0 \ell^2}{\tau} = \frac{R_0}{2\mu_R \omega_T}$, der in Gl. (4.10) vorkommt.

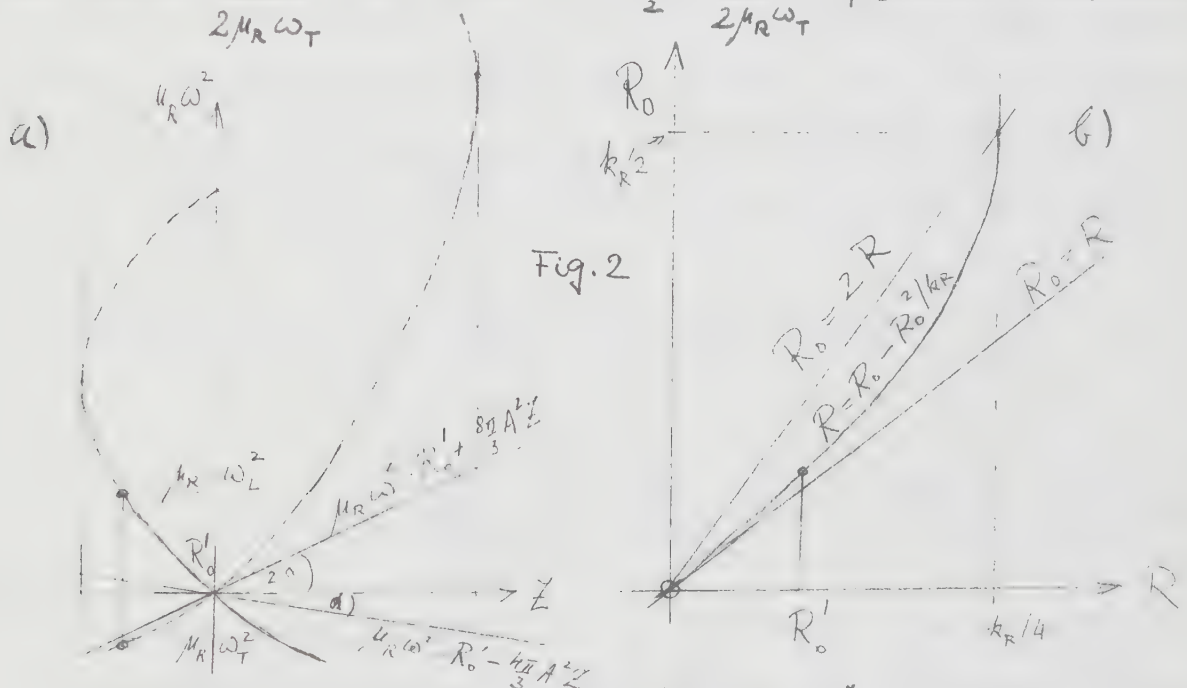
R_0 ist die kurzreichweitige zentrale Wechselwirkung eines Ions mit seinen nächsten Nachbarn.

Von der für die optischen Eigenschwingungen effektiven kurzreichweitigen Wechselwirkung R'_0 wissen wir, daß diese Größe zwischen $\mu_R \omega_T^2$ und $\mu_R \omega_L^2$ liegt. Nach (4.8 b, c) kommt der Wert von R'_0 näher an $\mu_R \omega_T^2$ als an $\mu_R \omega_L^2$ (vgl. Fig. 2a) heran. Wir vergleichen nun R_0 gegenüber R'_0 : Vernachlässigen wir in Gl. (4.9)

R_0 im Nenner, so stellt $R'_0 = R_0 - R_0^2/k_R$ eine Parabel dar, die durch den Nullpunkt der (R_0, R'_0) -Ebene geht und ihren Scheitel in $(R_0, R'_0) = (k_R/4, k_R/2)$ hat (Fig. 2 G).

Die physikalisch in Frage kommenden "mechanischen Arbeitspunkte" des Schalenmodells liegen auf dem unteren Zweig der Parabel im Bereich $0 < R'_0 < k_R/4$, so daß dieses Kurvenstück zwischen den Geraden $R_0 = R'_0$ (Punktionen) und $R_0 = 2R'_0$ verläuft. Für kleine Werte von R'_0 liegt die Parabel jedoch näher an der unteren Geraden so daß $R_0 < R'_0$ eine grobe Abschätzung nach oben darstellt.

Der Faktor $\frac{R_0}{2\mu_R \omega_T}$ ist daher mit $\frac{\omega_T}{2} < \frac{R_0}{2\mu_R \omega_T} < \omega_T$ generell abgeschätzt.



Jetzt diskutieren wir die in Gl. (4.14) für ω^* vorkommende Größe des elektrostatischen Faktors für extrem starke bzw. schwache Ionenkristalle.

a) starke Ionenkristalle (Alkali-Halogenide)

Hier ist $Z \approx 1$ und die effektive Ladung Z^* mit dem Szigetischen Grenzwert Z_s^* vergleichbar. Diese liegen bei Alkali-Halogeniden

niedrigstenfalls bei 0,69 (KI), in den meisten Fällen jedoch um 0,8 herum. Dies führt nach Gl. (4.7) für $|d_1 - d_2|$ zu Werten zwischen 0,2 und 0,3. Wegen $2 \lesssim \epsilon_\infty \lesssim 3$ (1,74 bei NaF) ist der Ausdruck

$$\eta = 1 + \frac{Z}{d_1 - d_2} \left(1 + \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \geq 1 + \frac{1}{0,3} \left(1 + \frac{2}{3} \right) \gtrsim 6$$

grob nach unten abgeschätzt. Zu einer ähnlichen Abschätzung für Alkali-Halogenide kommt Szigeti (1963), wobei er in der Diskussion seiner Untersuchungen erstmals darauf hinweist, daß der Einfluß des nicht-linearen Dipolmoments bei den eigentlichen Ionenkristallen von Bedeutung sein kann. Wir wollen hier indessen untersuchen, daß dieser Prozeß für die Infrarotabsorption schwachpolarer zweiatomiger Ionenkristalle im Zweiphononenbereich sogar dominierend sein kann.

2) schwach-polare Kristalle (III-V-Verbindungen)

Hier wird der Ausdruck

$$\eta = 1 + \frac{Z}{d_1 - d_2} \left(1 + \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) , \quad (\epsilon_\infty \text{ um } 10 \text{ herum})$$

eher mit 1 vergleichbar, da der kovalente Bindungscharakter die statische Ladung abschirmt (Z ist mit der Szigetiladung Z_s^* vergleichbar, die bei den III-V-Verbindungen zwischen 0,4e und 0,5e liegt) und daher die Polarisationsladung ansteigen läßt. $(d_1 - d_2)$ wird nach Gl. (4.7) vergleichbar mit

$$Z_B^* - Z \left(1 + \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right) \approx Z_B^* - 2Z$$

Um deren Größe bei den III-V-Verbindungen zu demonstrieren, betrachten wir ein paar Zahlenwerte (nach M. Hass (1967)):

Substanz	In Sb	In As	In P	Ga Sb	Ga As	Ga P	Al Sb	Al P
Z_B^*	2.8	2.1	2.5	1.8	2.2	2.0	1.9	2.5

Die Größe η ist mit $\eta < 2$ sicher grob nach oben abgeschätzt, so daß $\omega^* < 2\omega_T$ wird. Das Produkt $\omega^* \tilde{g}_j'(\omega) = \omega^* \frac{2\omega_T}{\omega^2 - \omega_T^2}$ ist daher zum Ende des Zweiphononenbandes hin genügend stark abgebaut, um den Beitrag des nicht-linearen Dipolmoments deutlich in Erscheinung treten zu lassen. Dieses Phänomen wird am Beispiel von Ga As im letzten Abschnitt quantitativ untersucht. Das zur Beschreibung der Phononendispersion zugrunde gelegte Vielparameter-Schalenmodell von Dolling und Waugh (1963) (~~Anhang 4~~) gibt zwar die Neutronenmessung im Mittel gut wieder, jedoch führen die darin auftretenden Ladungsparameter auf unrealistische Werte.

	Ga As				Ga P
	Dolling und Waugh (1963)				Yarnell et al. (1968)
Modell	B	B	C	C	C
Anpassung Nr.	1	2	1	2	1
Z	-0.049	-0.040	-0.031	-0.016	+ 0.31
d_1	0.012	1.183	0.882	1.588	1.277
d_2	1.043	0.743	1.474	0.714	0.990
$d_1 - d_2$	-0.231	+0.440	-0.592	0.874	0.287

Wir fassen das Ergebnis dieser Abschätzung noch einmal kurz zusammen:

Mit zunehmend kovalentem Bindungscharakter setzt sich das adiabatisch korrelierte nicht-lineare Dipolmoment gegenüber der kubisch anharmonischen Dämpfung stärker durch, da dessen Matrixelement der Differenz von statischer (Z) und effektiver Ladung Z^* proportional ist. Der mit zunehmender Frequenz abklingende Dämpfungsbanden-Anteil stirbt soweit aus, daß die Absorption über das nicht-lineare Dipolmoment dominierend sein kann. Ein nicht-lineares Dipolmoment, wie es bei den homöopolaren Halbleitern Ge, Si und Diamant über Drei- oder Mehrteilchen-Auslenkungen induziert wird, ist für den oben angestellten Größenvergleich nur von untergeordneter Bedeutung. Darüber gibt auch die Gegenüberstellung der Absorptionsbanden von Ga As und Ge, wie sie Geick (1965) präsentiert, einen deutlichen Hinweis.

5. Berechnung der Infrarotspektren zweiatomiger Ionenkristalle

Für die Absorption außerhalb des Nahbereiches der Resonanzlinie bilden die Gleichungen (2.23) und (2.24) die Grundlage für die Berechnung von $\epsilon''(\omega) = 2nk = 4\pi \chi''(\omega)$. Wir unterstellen dabei, daß das adiabatisch korrelierte nicht-lineare Dipolmoment den Hauptbeitrag zum dämpfungsunabhängigen Teil des Spektrums liefert. Im resonanznahen Bereich wird der Beitrag vom nicht-linearen Dipolmoment zur Absorption von der Dämpfungs-Seitenbande praktisch überdeckt und kann daher nur im letzten Viertel des Zweiphononenbereiches in Erscheinung treten. Dort kann zwar der Zweiphononenprozeß vom Dipolmoment 2. Ordnung dominierend sein, doch ist auch hier der Untergrund, vonseiten des Drei-Phononenprozesses, der über M_3 koppelt, grundsätzlich nicht außer Betracht zu lassen.

Dieser Beitrag gewinnt mit zunehmender Temperatur infolge der anwachsenden thermischen Besetzung dieser Zustände und der vermehrten Kopplungsmöglichkeiten (Differenzprozesse) immer mehr an Bedeutung.

Der Restausläufer der Dreiphononen-Bande, der dann im eigentlichen Dreiphononenbereich sichtbar wird, kann zur groben Abschätzung hierfür dienen.

Wir richten indessen unser Hauptaugenmerk auf den Zweiphononenbereich und versuchen, mit einem möglichst einfachen Modell für das Dipolmoment M_2 auszukommen. Im einfachsten Fall sind zu des-

sen Anregung mindestens zwei Teilchen aus ihrer Ruhelage auszu-
lenken. Ein zweiatomiger Ionenkristall erzeugt stets durch Aus-
lenkung der beiden Ionen bereits ein solches Dipolmoment im
Gegensatz zu den homöopolaren Halbleitern mit Diamantstruktur,
bei denen aus Symmetriegründen die Dreiteilchenkorrelationen
prinzipiell einzubeziehen sind, (Szigeti (1963), Wehner (1966)₂).
Die Anzahl der hierbei ins Spiel kommenden (zunächst freien)
Parameter hängt wesentlich von der Struktur des Kristalls ab:
Die Zinkblendestruktur (Ga As, Ga P, In Sb usw.) beansprucht für
die Wechselwirkung eines Teilchens mit seinen 4 nächsten Nach-
barn 3 Freiheitsgrade, die im Ortsraum mit 3 Parametern beschrie-
ben werden (Anhang ~~X~~). Bei der NaCl-Struktur ergeben bereits
zwei Parameter ein analoges Modell.

Die Festlegung eines Modells für das nicht-lineare Dipolmoment
wird aktuell, wenn die strukturtragenden Funktionen der Zwei-
phononenabsorption, die wir im ersten Abschnitt $F_{\nu\nu'}(\omega)$ nannten,
berechnet werden sollen. Hat man zunächst die Vielfalt der Para-
meter, die in den Kopplungsgrößen $M_{\alpha,\beta\gamma}^{(0\ell')\ell''}$ bzw. $\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \ell'' \\ \alpha & \alpha' & \alpha'' \end{pmatrix}$
nach Symmetrie-Reduktion (Anhang 2) noch enthalten sind, durch
plausible Annahmen über die Wechselwirkung im Ortsraum einge-
schränkt, so ist man auf ein gitterdynamisches Modell angewiesen,
mit dessen quasi-harmonischen Eigenfrequenzen und Eigenvektoren
die Koeffizienten im Raum der Normalschwingungen über die allge-
meinen Beziehungen

(5.1)

$$M_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} q & q \\ \alpha & \alpha' & \alpha'' \end{pmatrix} = \frac{1}{2!} \frac{1}{\sqrt{\hbar N \nu_\alpha}} \sum_{\substack{\beta\gamma \\ \alpha\alpha' \\ \ell'}} M_{\alpha,\beta\gamma}^{(0\ell')\ell''} \epsilon_\beta(\alpha | \frac{q}{j_1}) \epsilon_\gamma(\alpha' | \frac{q}{j_2}) \times \\ \times e^{2\pi i q \vec{r}(\ell')}$$

$$V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{3!} \frac{1}{\hbar} \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma \\ x x' x'' \\ l' l''}} \phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & l' l'' \\ x & x' x'' \end{pmatrix} \epsilon_{\alpha} (x | j) \epsilon_{\beta} (x' | j_1) \epsilon_{\gamma} (x'' | j_2) \times e^{2\pi i q (\vec{x}(l') - \vec{x}(l''))} \quad (5.2)$$

darzustellen sind.

Es erweist sich aus rechentechnischen Gründen als rationell, für jeden Parameter A_v , der einem ausreduzierten Koeffizienten entspricht, einzeln dessen Zweiphononbeitrag $f_v \begin{pmatrix} q \\ j_1 j_2 \end{pmatrix}$ zu erstellen und erst am Schluß der Rechnung die Überlagerung dieser Ausdrücke beim Vergleich mit dem Spektrum vorzunehmen. Da die Matrixelemente $M_{\alpha} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix}$ sich linear aus diesen Größen aufbauen:

$$M_{\alpha} \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \sum_v A_v f_v \begin{pmatrix} q \\ j_1 j_2 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

die Absorption χ'' sich jedoch bilinear in den Momenten M_{α} bzw. $V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix}$ darstellt, sind die Summationen über den Raum der Normalkoordinaten

$$F_{vv'}(\omega) = \sum_{j_1 j_2} \frac{f_v \begin{pmatrix} q \\ j_1 j_2 \end{pmatrix} f_{v'}^* \begin{pmatrix} q \\ j_1 j_2 \end{pmatrix}}{\omega \begin{pmatrix} q \\ j_1 \end{pmatrix} \omega \begin{pmatrix} q \\ j_2 \end{pmatrix}} \left[(n_1 + \frac{1}{2}) \pm (n_2 + \frac{1}{2}) \right] \delta(\omega^2 - [\omega_1^2 \pm \omega_2^2]) \quad (5.4)$$

$$n_i \equiv n[\omega \begin{pmatrix} q \\ j_i \end{pmatrix}] \quad \begin{cases} + \text{ für den Summenprozess} \\ - \text{ für den Differenzprozess} \end{cases}$$

zunächst auszuführen, woraus sich dann die Strukturfunktion als bilinearer Ausdruck in den Parameter des Dipolmoments ergibt:

$$M_2''(\omega) = \sum_{v, v'} A_v^{(M)} A_{v'}^{(M)} F_{vv'}(\omega) \quad (5.5)$$

Die Proportionalität der Matrixelemente $M \begin{pmatrix} q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} / V \begin{pmatrix} 0 & q & -q \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} = \text{const.}$ wird nun wesentlich benützt, wenn wir mit dieser Strukturfunktion zugleich die Dämpfungsfunktion darstellen:

$$\Gamma_{jj}(\omega) = 3 \times 3! [\bar{V}_3 / \bar{M}_2]^2 \mathcal{M}_2''(\omega), \quad (5.6)$$

wobei die Skalenfaktoren $\bar{M}_2$ und $\bar{V}_3$, die Proportionalität der Koppelungsparameter zum Ausdruck bringen sollen:

$$\bar{M}_2 / \bar{V}_3 = A_v^{(M)} / A_v^{(V)}$$

Die praktische Berechnung der Strukturanteile $F_{vv}(\omega)$ wird mit Hilfe eines Rechenautomaten nach einer Sampling-Methode (Cochran und Cowley (Handbuch) 1967) ausgeführt. Die so berechneten Funktionen erhält man in Form von Histogrammen, deren strukturelles Auflösungsvermögen bei vorgegebener Stufenbreite durch die Anzahl der Punkte in einer kubischen Netzeinteilung der kleinen Brillouinzone (KBZ) begrenzt ist.

Das quadratische Interpolationsverfahren, welches zwischen exakt diagonalisierten Frequenzen über einem groben Netz von 89 Punkten der KBZ ein feineres Netz interpoliert, ist bei Kress et.al. (1968) näher beschrieben.

Ein systematischer Weg, die Kopplungsparameter $A_v^{(M)}$ möglichst optimal festzulegen, ist der folgende: Man gehe zunächst von einer genäherten Gleichung für die Zweiphononen-Absorptionsbande

aus, in der die Renormierung des linearen Dipolmoments zunächst außer Betracht gelassen wird, (Szigeti-Näherung): $\Delta_{jj}(\omega) = 0$

$$\chi''(\omega) \approx 2 \left[\omega^* \frac{2\omega_T}{\omega^2 - \omega_T^2} + 1 \right]^2 \mathcal{M}_2''(\omega) \quad (5.7)$$

$$\text{mit } \mathcal{M}_2''(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{j,j_2} |M_\alpha(q_{j_1} - q_{j_2})|^2 \mathcal{T}_{jj_2} q_{2\omega}(q_{j_1} - q_{j_2}) \quad (5.8)$$

Hat man aus einer Abschätzung, wie sie etwa im vorigen Abschnitt demonstriert ist, eine gewisse Vorkenntnis über die Größe von ω^* erhalten, so berechne man aus dem gemessenen Spektrum eine empirische Strukturfunktion

$$\mathcal{M}_{2 \text{ empir.}}''(\omega) = \frac{\chi''(\omega) - \bar{\chi}''}{2 \left(\omega^* \frac{2\omega_T}{\omega^2 - \omega_T^2} + 1 \right)^2},$$

$\bar{\chi}''$ = pauschaler Untergrund vonseiten der Dreiphononen-Bande.

An diese Funktion kann man die freien Parameter A_ν , die in $\mathcal{M}_2''$ enthalten sind, nach der Methode der kleinsten Quadrate flächenmäßig anpassen. Danach variiere man den Startwert von ω^* und wiederhole die Anpassung der A_ν , bis ein Optimum der Anpassung erreicht ist.

Die Frequenzabhängigkeit des linearen Dipolmoments

$$\tilde{M}'_j(\omega) = M_j \left[1 + \Delta_{jj}(\omega) / \omega^* \right]$$

ist im allgemeinen eine kleine Korrektur.

Der Realteil der komplexen Strukturfunktion

$$M'_2(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{i_1 i_2} |M_\alpha(\frac{q}{i_1} - \frac{q}{i_2})|^2 \operatorname{Re} g_{2\omega} \quad (5.9)$$

wird durch Hilbert-Transformation aus dem optimalisierten Imaginärteil berechnet ($M''_2(\omega)$ muß im gesamten Intervall $0 \leq \omega \leq \omega_{2\max}$ bekannt sein):

$$M_2(\omega) = M'_2(\omega) - i M''_2(\omega)$$

$$\left. \begin{aligned} M'_2(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty M''_2(\omega') \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \text{const.} \\ M''_2(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty M'_2(\omega') \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \end{aligned} \right\}$$

Über die hierbei freibleibende additive Konstante wird so verfügt, daß $M'_2(\omega_T) = 0$ ist. Damit erreicht man, daß die Oszillatorenverschiebung $\Delta_{jj}(\omega) = 3 \cdot 3! [\bar{V}_3 / \bar{M}_2]^2 M'_2$ erst für $\omega \neq \omega_T$ einsetzt.

Das Verhältnis

$$\bar{V}_3 / \bar{M}_2 = \frac{e}{3k\Delta} \sqrt{k v_a} = R_0 \frac{e \sqrt{k v_a}}{3k(d_1 - d_2)} = \frac{R_0}{d_1 - d_2} \sqrt{\frac{v_a}{2\mu_R \omega_T}} \quad (5.10)$$

schätzen wir für schwach polare Kristalle nach unten ab, wenn wir die Polarisationsladung $(d_1 - d_2)$ so bestimmen, daß in Gl. (4.6) die effektive Ladung Z^* den Born'schen Grenzwert annimmt:

$$|d_1 - d_2| \leq |Z_B^* - Z(1 + \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a)| ;$$

$\bar{V}_3 / \bar{M}_2$ ist somit als Funktion in den Modellparametern R_0 und Z dargestellt. Der Schalenmodellparameter R_0 sollte seiner Art nach

in einem angepaßten Schalenmodell nicht mit größeren Unsicherheiten ($\lesssim 30\%$) behaftet sein. Die statische Ladung Z ist es hingegen; ihr Einfluß auf den gesamten Renormierungseffekt von $\tilde{M}_1$ ist aber nur gering.

6. Analyse der Infrarotspektren von Ga As und MgO bei fester Temperatur

a) Ga As

Bei Ga As zeigt es sich, daß man mit dem einfachen Modell für das Dipolmoment 2. Ordnung mit 3 Parametern, die die Wechselwirkung zu nächsten Nachbarn repräsentieren, auskommt. Die Strukturfunktionen $F_{11}(\omega)$ und $F_{22}(\omega)$ (Anhang) zeigen aber bereits alle charakteristischen Strukturen des von Cochran et al. (1961) gemessenen Infrarotspektrums, während die dritte Funktion $F_{33}(\omega)$ weniger ausgeprägte Strukturen enthält. Wir haben uns daher auf die Überlagerung der Beiträge der beiden ersten Parameter beschränkt und die gesamte Strukturfunktion $M_2''(\omega)$ als bilinearen Ausdruck in der Form

$$M_2''(\omega) = \bar{M}_2 [F_{11}(\omega) + \beta^2 F_{22}(\omega) + 2\beta F_{12}(\omega)]$$

$$\bar{M}_2 = A_2^{(M_2)}$$

mit einem passend gewählten Wert von

$$\beta = A_2^{(M_2)} / \bar{M}_2 = -0.842$$

dargestellt. $M_2''(\omega)$ wurde so angepaßt, daß der Ausläufer der Zweiphononenbande einigermaßen gut wiedergegeben wird.

Der Wert von ω^* wurde zunächst ebenfalls durch Versuch ermittelt. Die in Fig. 6 dargestellte berechnete Absorptionskurve wurde mit

$$\omega_{\text{empir}}^* = 6.47 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1} \quad \text{angepasst.}$$

$$\left. \begin{array}{l} 3 M_1 \bar{V}_3 = 19.4 \\ \bar{M}_2 = 3.0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{in willkürl. Einheiten,} \\ \text{aber } \frac{M_1 \bar{V}_3}{\bar{M}_2} \text{ in } 10^{13} \text{ sec}^{-1} \end{array}$$

Die in Fig. 4 unterste Kurve ist die Renormierung des Dipolmoments 1. Ordnung in der Form:

$$\left(1 + \frac{\Delta_{jj}^{(2)}(\omega)}{\omega_2^*} \right), \quad \text{wobei für } M_j^{(0)} \text{ der kleinste Wert ange-}$$

nommen wurde, so daß $Z^* = Z_S^*$. Der Renormierungseffekt kann daher um einen Faktor 4 überhöht dargestellt sein.

Zum Abschätzen von ω^* setzen wir $\eta^{-1} = \frac{Z}{d_1 - d_2} \left(1 + \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right) = 0$. Das Schalenmodell liefert hierfür den Wert 0.06.

Dann erhält man über den Schalenmodellparameter R_0 des Modells von Dolling und Waugh (1963) einen Wert $(R_0 = 4\alpha_R)$

$$\omega^* = \frac{4\alpha_R}{2\mu_R \omega_T} = 6.7 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}.$$

Das legt die Vermutung nahe, daß das Vielparameter-Schalenmodell die Parameterkombination $\frac{Z}{d_1 - d_2} \left(1 + \frac{4\pi}{3} \alpha / v_a \right)$ im Mittel richtig wiedergibt, da in allen 4 Anpassungsversuchen von Dolling und Waugh (1963) diese Werte relativ schwach streuen (0 ± 0.1).

Bei der Anpassung des Spektrums wurde kein Dreiphononen-Untergrund abgezogen, so daß der Wert von ω^* als effektiver Wert ^{kleiner} ~~größer~~ ist als der wahre Wert.

In Fig. 5 ist die Zweiphononen-Summendichte zusammen mit den wichtigsten Zweigkombinationen der Dispersionskurven des Schalenmodells längs derjenigen Symmetrierichtungen aufgetragen, welche eine detaillierte Strukturanalyse ^{als wesentlich} ~~ergab~~ ergab. Es zeigt sich, daß die kombinierte Dichte keine überschüssigen Strukturen gegenüber dem gemessenen Spektrum enthält, da die Matrixelemente wegen der erniedrigten Symmetrie praktisch keine Zweigkombination verbieten (vgl. auch Johnson (1965)).

Fig. 6 zeigt außerdem den Beitrag der reinen Dämpfungsbande $\sim 2(\omega^* \tilde{g}'_j(\omega))^2 \mathcal{M}_2''(\omega)$ als punktierte Kurve sowie den Beitrag des Dipolmoments 2. Ordnung $\sim 2 \mathcal{M}_2''(\omega)$ als gestrichelte Kurve. Man erkennt daran deutlich, wie der Dämpfungsprozess im Ausläufer der Zweiphononenbande ausstirbt. (Der Beitrag des Interferenzgliedes $\sim 4 \omega^* \tilde{g}'_j(\omega)$ liegt im Mittel bei 10 % des Gesamtspektrums und wurde der Übersicht wegen nicht eingezeichnet.)

Das gemessene Spektrum wurde auf ϵ'' mit einem Brechungsindex $n(\omega)$ in einem Oszillatormodell mit konstanter Dämpfung $\frac{\Gamma}{\omega_T} = 0.05$ umgerechnet.

Alle Strukturen des gemessenen Spektrums lassen sich nach Fig. 5 mit denjenigen der kombinierten Dichte vergleichen und analysieren.

Die Analyse der Zweiphononen-Summendichte nach kritischen Punkten wurde am gleichen Modell für die Gitterschwingungen von Dolling und Cowley (1966) durchgeführt. Fig. 5 liefert hierfür eine detailliertere Analyse.

b) Mg O

Die II-VI-Verbindungen wurden gitterdynamisch bisher noch wenig untersucht. Peckham (1967) gibt einige Meßpunkte der inelastischen Neutronenstreuung in Hauptsymmetrierichtungen an und erreicht mit einem Schalenmodell mit Wechselwirkungen zu zweiten Nachbarn eine befriedigende Anpassung. Schröder (1967) konnte mit dem "breathing"-Schalenmodell (Nüßlein und Schröder (1967)) eine fast ebenso gute Anpassung bei Beschränkung auf 1. Nachbar-Wechselwirkung erzielen. Peckham ergänzte seine Messungen für den longitudinal-optischen Zweig in 111-Richtung, und beide Modelle waren nicht in der Lage, mit alleiniger Wechselwirkung zu nächsten Nachbarn den Punkt $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ richtig wiederzugeben.

Es schien daher wünschenswert, diese Modellrechnung auch mit optischen Rechnungen zu vergleichen.

Der Rechnung liegen die Eigenfrequenzen und -vektoren des Schalenmodells von Schröder (1967) zugrunde.

Der relativ niedrige Wert von $\epsilon_{\infty} = 2.95$ spricht für einen starken Ionencharakter dieser Substanz. Die statische Ionenladung wurde von Peckham (1967) mit $Z = 2$ angepasst. Der Wert der Szigetiladung liegt mit $Z_s^* = 2 \times 0.88$ ebenfalls in diesem Bereich, sodaß dieser Ionenkristall eher den Alkali-Halogeniden mit verdoppelter Ladung ähnelt. Dies deutet zugleich auf einen

großen Wert von ω^+ gegenüber ω_r an. Tatsächlich zeigt das von Häfele(1963) gemessene Absorptionsspektrum(Fig.8) eine sehr ausgedehnte Oszillator-Seitenbande, die über 6 Dekaden hin abfällt.

Die Rechnung ergab, daß man das gemessene Spektrum im Zwei-Phononenbereich als Dämpfungsbande allein beschreiben kann. Für die Anharmonizität reichte ein einfaches Modell mit Wechselwirkung nur zwischen den beiden Ionen nicht aus. Es wurden daher die zentralen anharmonischen Wechselwirkungen zu den zweiten Nachbarn mit berücksichtigt. Die Dämpfungsfunktion(fig. 9b), die aus den Strukturfunktionen von vier Kopplungsparametern aufgebaut ist, zeigt eine Vielzahl von Strukturen, die dem gemessenen Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden können. Ursache hiervon ist der komplizierte Verlauf der Dispersionskurven in den optischen Bändern, bei denen zahlreiche Überschneidungen auftreten.

Die einzige Struktur des Spektrums, die wir einigermaßen sicher analysieren können, ist das Maximum bei 660 cm^{-1} , das wir nach Fig.9 der Kombination TA+TO im Punkt $L(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ zuordnen.

Als Parameter der Dämpfungsfunktion(Anhang2) ergaben die Werte

$$\begin{array}{lll} A_1 = 7.1 & A_2 = 14.8 & (\text{nächste Nachbarn}) \\ A_3 = -4.0 & A_4 = 0 & A_5 = 1.5 \quad (\text{zweitnächste Nachbarn}) \end{array}$$

(in willkürlichen Einheiten)

den besten Kompromiß für die Dämpfungsfunktion in der Umgebung der Resonanz.

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, quantitativ nachzuweisen, daß für schwach-polare Kristalle, als deren Repräsentanten wir GaAs wählten, das nichtlineare Dipolmoment einen beträchtlichen Beitrag zur Zweiphononenabsorption liefert.

Dieses Dipolmoment wird von der Relativbewegung der Ionenpaare bei optischen Normalschwingungen induziert, wenn damit eine bezüglich der beiden Ionen unsymmetrische Polarisierung der Elektronenhüllen verbunden ist, die einer Multipoldeformation von überlappenden Elektronenhüllen entspricht.

Ein Maß für diesen Multipolanteil ist die Differenz zwischen effektiver und statischer Ionenladung.

Diese aus einem anharmonisch erweiterten Schalenmodell erhaltene Ergebnis stimmt mit demjenigen von Szigeti (1963) auf anderem Wege hergeleiteten überein.

Die quantitativen Untersuchungen durch den Vergleich zweier gemessener und berechneter Spektren bestätigen dieses Ergebnis.

Anhang

Die Matrixelemente des nichtlinearen Dipolmoments und der Kubischen Anharmonizität.

a) Zinkblende-Struktur.

Die Punktgruppe der Zinkblendestruktur ist T_d . Für die Wechselwirkungsparameter ergeben sich aus den Transformationsgleichungen eines Tensors 3. Stufe für die Wechselwirkung der x-Komponente des Tensors für das Dipolmoment 2. Ordnung

$$(M_{x,\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{pmatrix} \quad \text{für die Wechselwirkung des Teilchens 1 allein.}$$

$$M_{x,\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_3 & A_2 & A_2 \\ A_2 & A_2 & A_1 \\ A_2 & A_1 & A_2 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{für die Wechselwirkung des} \\ \text{Teilchens 1 in } (0,0,0) \\ \text{und des Teilchens 2 in } \frac{a}{4}(-1,-1,-1) \end{array}$$

mit $4A_2 + a = 0$ (Translationsinvarianz)

Die Tensoren der übrigen 1. Nachbarpartikeln erhält man durch Transformation mit Elementen der Punktgruppe.

Die Invarianz gegenüber starren Rotationen (Born u. Huang) bedingt

$$M_{x,\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} = M_{x,\alpha,\beta} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (A_1)$$

Analoge Beziehungen gelten für die Tensorkomponenten der kubischen Anharmonizität $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & A_4 \\ x & x_1 & x_2 & \end{pmatrix}$ für festes x . Hieraus berechnen sich die Matrixelemente über die Definition (5.1).

b) NaCl - Struktur.

Hierfür geben Leibfried und Ludwig (1961) die ausreduzierten Tensoren an. Es gilt eine analoge Symmetriebeziehung gemäß (A_1) für den Austausch der Untergitter.

Literaturverzeichnis

Abrikosov, A.A., Gorkov, L-P. and Dzyaloshinsky (1963)

"Methods of Quantum Field Theory in Statistical
Physics" London, Printice Hall

Barnes, R.B., Brattain, R.R. und Seitz, F. (1935)

Phys. Rev. 48, 582

Bilz, H. und Genzel, L. (1962)

Z.f.Phys. 169, 63

Blackmann, M. (1933)

Z.f.Phys. 86, 421

Born, M. und Huang, K. (1954)

"Dynamical Theory of Crystal Lattices"
Clarendon Press (1954)

Born, M. und Blackman, M. (1933)

Z.f.Phys. 82, 551

Burstein, E., Oberly, J.J. und Plyler, E. (1948)

Proc. Indian Acad. Sci. 28, 388

Cochran, W. (1963)

Rep. Progr. Phys. 26, 1

Cochran, W. and Cowley, R.A. (1967)

"Phonons in Perfect Crystals"
Handb. d. Phys. XXV/ 2a Ed. S. Flügge

Cochran, W. and Fray, S.J., Johnson, J.E., Quarrington J.E.
and Williams, N. (1961)

J. Appl. Phys. Suppl. 32, 2102

Cowley, R.A. (1963)

Adv. Phys. 12, 421

Dolling, G. and Waugh, J.L.T. (1963)

Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics,
Copenhagen 1963, p. 19

Geick, R. (1965)

Phys. Rev. 138, A 1495

Hass, M. (1967)

Semicond. and Semimetals Vol. 3
Ed. R.K. Willardson and A.C. Beer
Acad. Pr. New York and London

Häfele, H.G. (1963)

Ann. d. Physik (Leipzig) 10, 321

Johnson, F.A. (1965)

Progr. in Semiconductors 9
Temple Press, London

Keating, P.N. und Rupprecht, G. (1965)

Phys. Rev. 138, A 866

Lax, M. und Burstein, E. (1955)

Phys. Rev. 138, A 866

Leibfried, G. und Ludwig, W. (1961)

Solid State Physics 12, p. 276

Oitmaa, J. (1967)

Aust. J Phys. 20, 495

Peckham, G. (1967)

Proc. Phys. Soc. 90, 657

(1968) Private Mitteilung

Pines, D. (1962)

"The Many Body Problem"
New York: Benjamin

Szigeti, B. (1949)

Trans. Faraday Soc. 45, 155

(1959) Proc. R. Soc. A 252, 217

(1963) International Conf. on Lattice Dynamics,
Copenhagen, (Pergamon Press, Ed. Wallis)

Schröder, U. (1967)

(Private Mitteilung)

Thouless, D.J. (1961)

"The Quantum Mechanics of Many Body Systems"
London and New York: Acad. Pr.

Vinogradov, V.S. (1961)

Sov. Phys. Solid St. Phys. 3, 1249;

(1962) Sov. Phys. Solid St. Phys. 4, 519

Wallis, R.F. und Maradudin, A.A. (1962)

Phys. Rev. 125, 1277

Wehner, R. (1966)

Phys. Stat. Sol. 15, 725

(1966)₂ Phys. Stat. Sol. 17, K 179

Woods, A.D.B., Cochran, W., Brockhouse, B.N. (1960)

Phys. Rev. 119, 980

Yarnell, J.L., Warren, J.L. und Wenzel, R.G. (1968)

Symposium on Neutron Inelastic Scattering
Copenhagen 1968

Zubarev, D.N. (1960)

Sov. Phys. Uspekhi fiz. Nauk 3, 320

Nüßlein, V. und Schröder, U. (1967)

Phys. Stat. Sol. 21, 309

Dolling, G. und Cowley, R.A. (1966)

Proc. Phys. Soc. 88, 463

Bilz, H., Genzel, L. und Happ, H. (1960)

Z. f. Ph. 160, 535

Kress, W., Borik, H. und Wehner, R.K. (1968)

Phys. Stat. Sol. 29 (zur Veröffentlichung
eingereicht)

Figurenerklärung

- Fig. 1 und 2 werden im laufenden Text erklärt
- Fig. 3 Dispersionkurven des Schalenmodells von
Dolling und Waugh (1963)
- Fig. 4 Einphonondichte dieses Modells
- Fig. 5 Analyse der Zweiphonon-Summendichte im
Zweiphononbereich
- Fig. 6 (a) Experimentelles Spektrum (Cochran et al. 1963)
von GaAs (durchgezogene Linie),
und die in dieser Arbeit berechnete Kurve (Histo-
gramm), aufgeschlüsselt nach Beiträgen der kubisch
anharmonischen Dämpfung (punktierte Linie) und des
Dipolmoments 2. Ordnung (gestrichelte Linie).
(b) Renormierung des linearen Dipolmoments
- Fig. 7 Dispersion des "breathing" Modells mit
Wechselwirkung zu nächsten Nachbarn (Schröder 1967)
mit Neutronenmessungen von Peckham (1968)
- Fig. 8 Die optischen Messungen von Häfele (1963)
- Fig. 9 (a) Kombinierte Zweiphononendichte von MgO des Modells
von Schröder (1967)
(b) Analyse der Dämpfungsfunktion
(c) Gemessenes (ausgezogene Linie) und berechnetes
Absorptionsspektrum (vorliegende Arbeit).

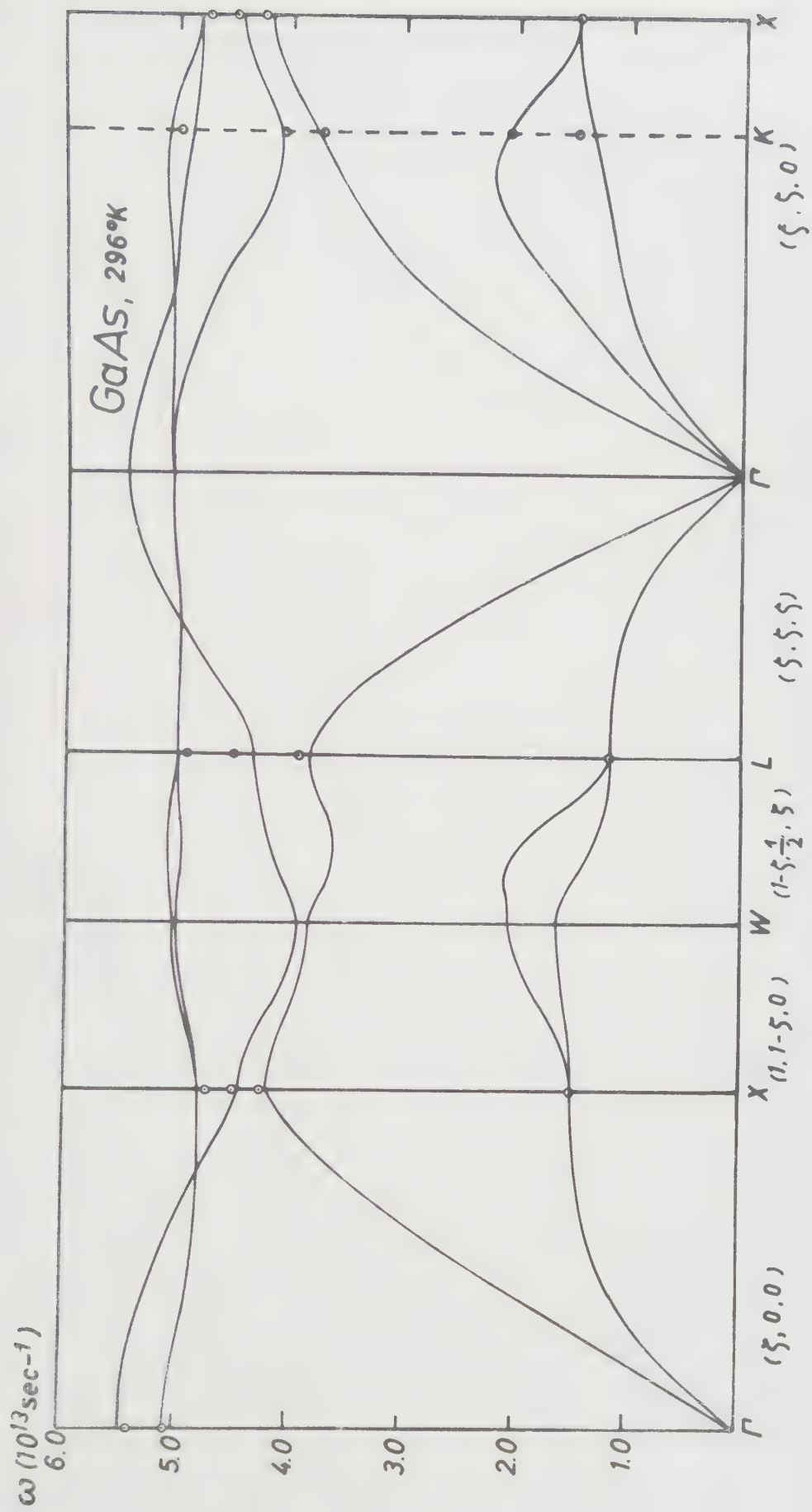


Fig. 1

GaAs
296°K



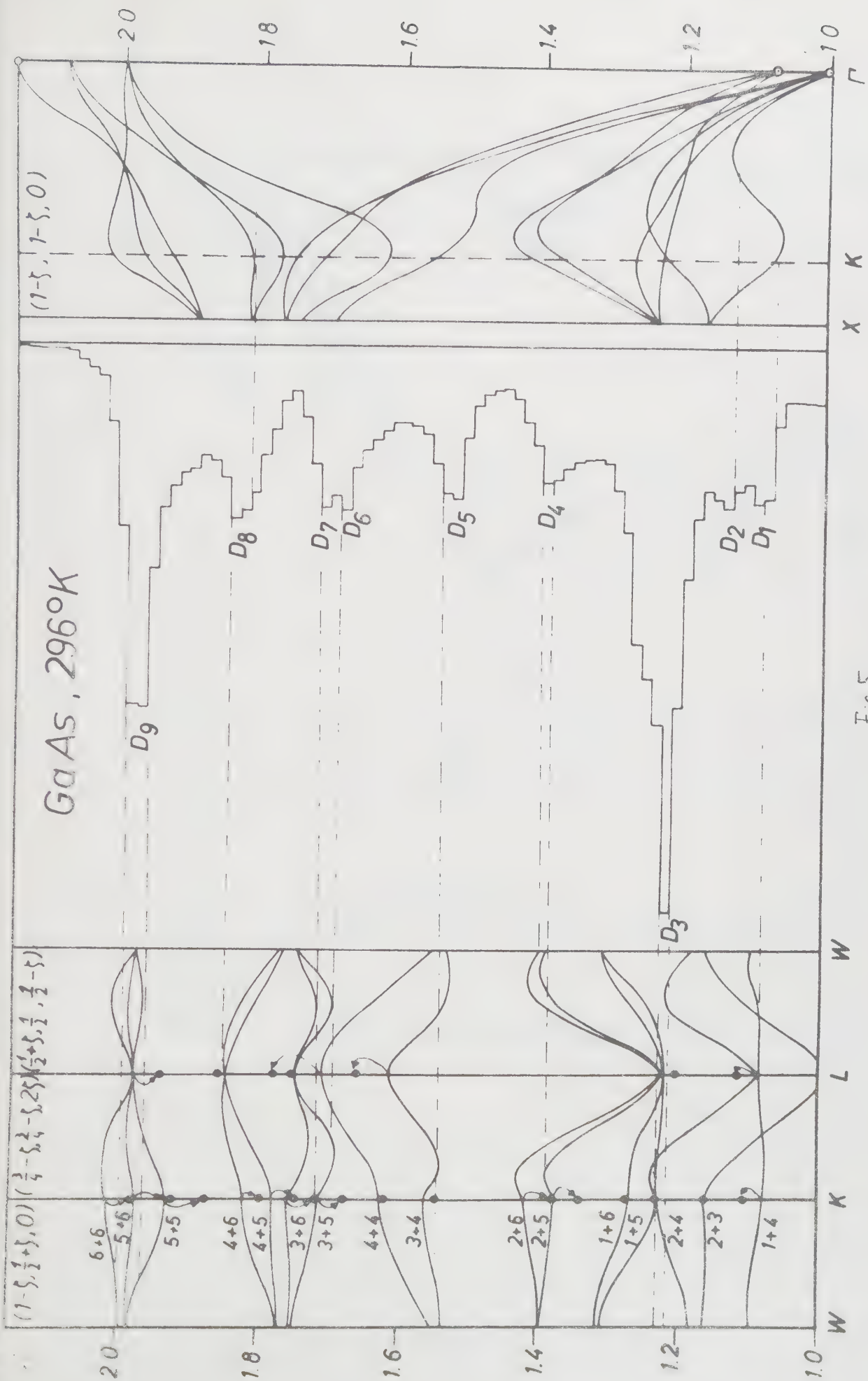
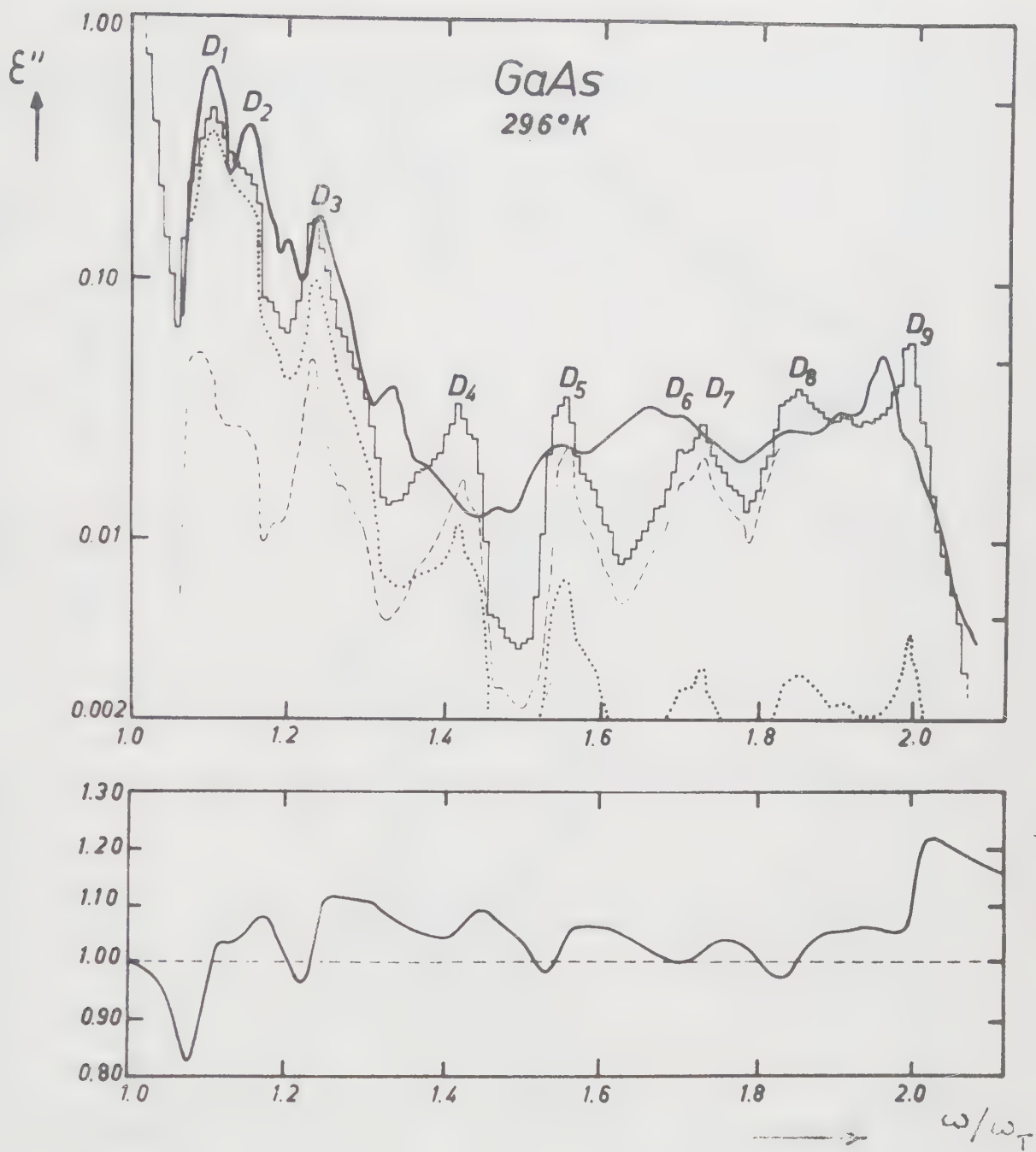


Fig 5



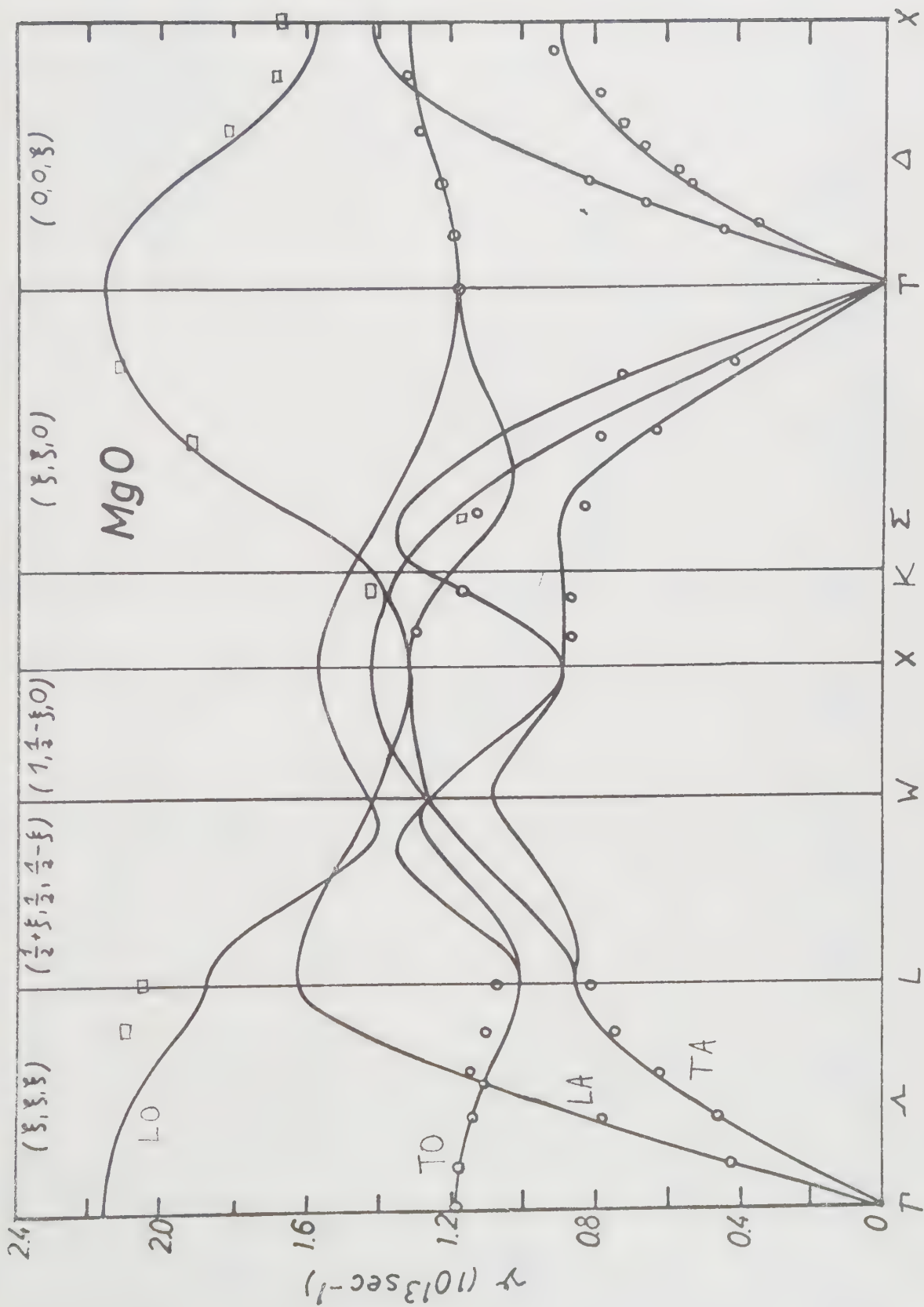


Fig 7

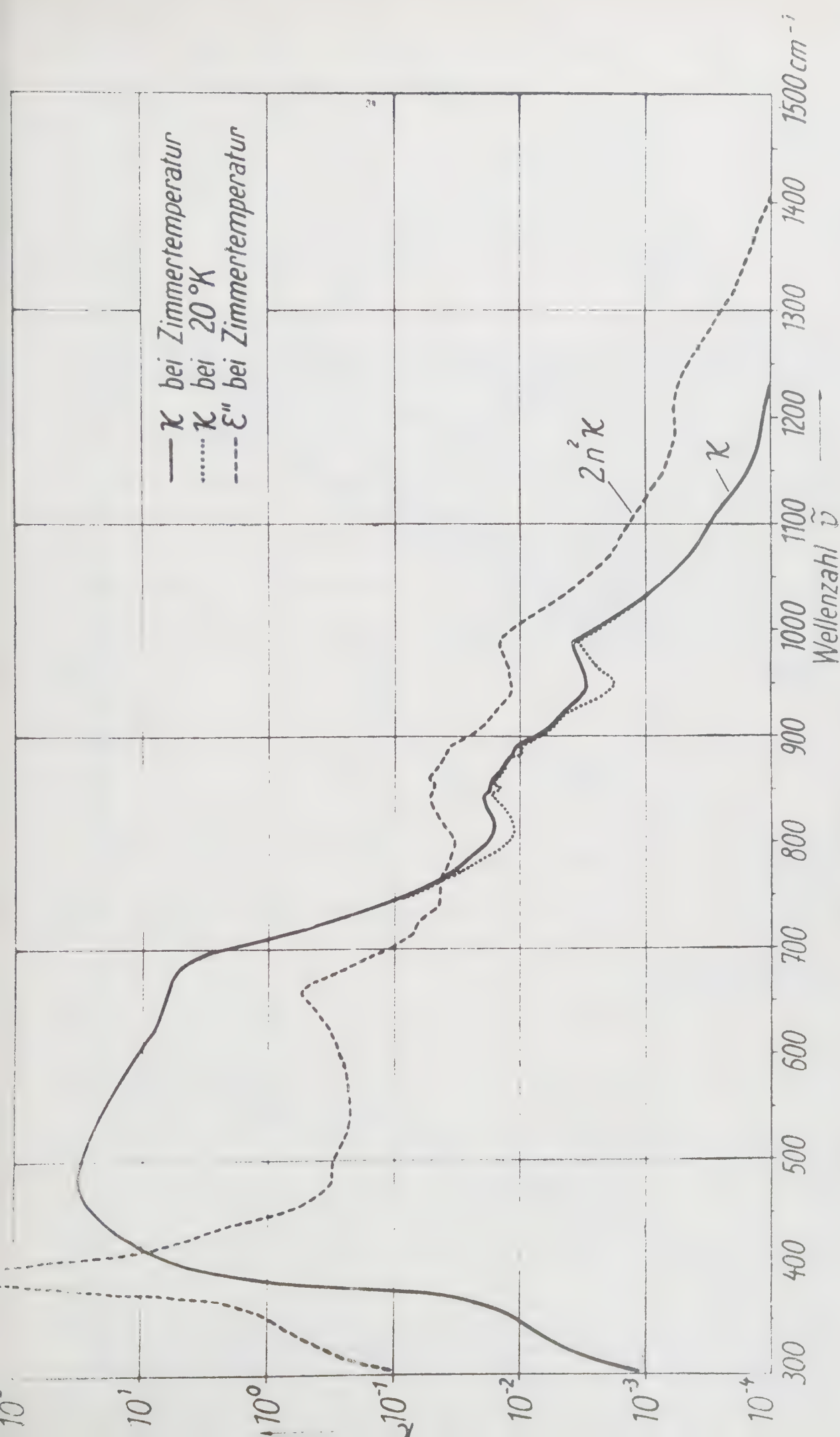
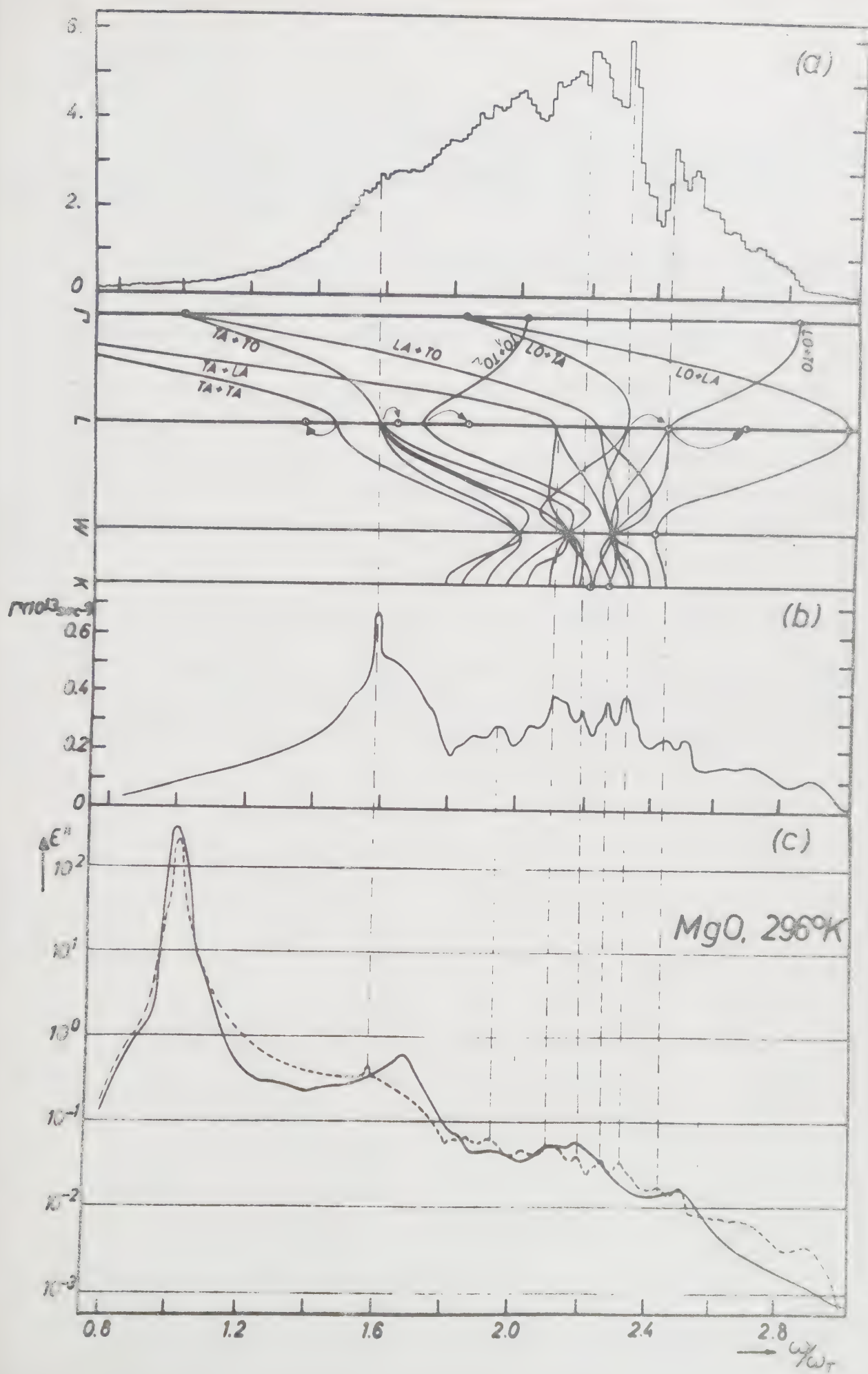


Abb. Absorptionsindex κ und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ'' $2n^2\kappa$ von MgO-Einkristallen



Lebenslauf

Am 28.11.1934 bin ich, Horst Borik, als Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Josef Borik und seiner Ehefrau Erika, geb. Legler, in Kamnitz Krs. Tetschen/Elbe geboren.

Die Volksschule besuchte ich von 1940 bis 1944 in Sandau Krs. Böhmisches Leipa. Von 1947 an besuchte ich das Realgymnasium in Limburg/Lahn bis zu meinem Abitur im Februar 1956.

Das Studium der Physik begann ich im Sommersemester 1956 in Marburg, wo ich im Mai 1959 die Vordiplom-Prüfung ablegte. Meine Diplomarbeit fertigte ich unter der Anleitung von Prof. S. Flügge in Marburg und Freiburg an, wo ich am 28.2.1964 die Diplom-Hauptprüfung ablegte. Seitdem bin ich Doktorand bei Prof. Bilz.

Am 22.8.1961 schloß ich die Ehe mit Fräulein Adele Hering.

Meine akademischen Lehrer, denen ich meine Ausbildung verdanke, sind die Herren Professoren H. Bilz, S. Flügge, K. Schütte, M. Krafft, H. Klingen, A. Peyerimhoff und W. Walcher.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Bilz, bin ich für zahlreiche Diskussionen und Hinweise zu tiefem Dank verpflichtet.

Viele Anregungen und Diskussionsbeiträge zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Dr. R.K. Wehner.

Für Diskussionsbeiträge bin ich weiterhin meinen Gruppenkollegen, insbesondere Herrn Dr. D. Strauch und Herrn Dipl.Phys. W. Kress Dank schuldig.

